

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Scuola di Dottorato in Ingegneria Industriale



Corso di Dottorato in

Ingegneria dei Materiali e delle Strutture

XXI ciclo

*Studio e sviluppo di compositi innovativi a
matrice termoplastica per applicazione nel
settore dei trasporti*

Coordinatore

Ch.mo Prof. Domenico Acierno

Relatore

Prof. Salvatore Iannace

Candidato

Ing. Francesco Berardini

Triennio Accademico 2005/08



Scuola di Dottorato in Ingegneria Industriale

STUDIO E SVILUPPO DI COMPOSITI
INNOVATIVI A MATRICE TERMOPLASTICA PER
APPLICAZIONI NEL SETTORE DEI TRASPORTI

Francesco Berardini

*Ai miei genitori, Elio e Marisa,
che mi hanno sempre sostenuto ed incoraggiato
con il loro amore e la loro immensa pazienza.*

Publicazioni/Congressi

Di seguito è riportata la lista di pubblicazioni e/o comunicazioni a congressi scientifici effettuati nel corso di questo dottorato di ricerca.

Questi lavori sono basati su quanto presentato in questa tesi e sono riportati come riferimento

- *Nano/micro ternary composite based on PP, nanoclay and CaCO₃* F. Berardini, L. Sorrentino, S. Iannace in stampa su **Journal of Applied Polymer Science**
- *Micro/nano ternary composites based on polypropylene as matrix for thermoplastic glass fiber composites* F. Berardini, L. Sorrentino, S. Iannace **SAMPE 2008**
- *Nano/micro ternary composite based on PP, nanoclay and CaCO₃* L. Sorrentino, F. Berardini, S. Iannace **Theplac 2007**
- *Engineering the damping properties of multi-layer thermoplastic composite*, F. Berardini, S. Iannace sottomesso a **ICCM-17**

Abstract

Nano-/micro-composites based on polypropylene/MMT/calcium carbonate were prepared by melt mixing. Their structures and properties were characterized by small-angle X-Ray diffraction, thermal analysis, and rheological measurements. A Carreau-Yasuda model was used to model the rheological behaviour of these materials.

The nano-/micro-composites showed a significant improvement (about 50%) of the Young's modulus when compared to micro-composites with the same filler content due to the intercalation or exfoliation of the organoclay and the enhanced degree of crystallinity.

The composite is build up by alternating layers of micro and/or nano reinforced thermoplastic matrix materials and woven fibre reinforcement.

Micro and micro/nano-composites have the potential to improve the matrix dominated flexural properties of continuous fibre reinforced composites by means of increasing the matrix modulus. The effects of matrix composition, polymeric film thickness and processing conditions on viscoelastic and mechanical properties of the final multilayered thermoplastic composites are discussed.

During this process, the thermoplastic matrix containing micro particles is squeezed out due to the flow of the macromolecular phase into the reinforcing woven fibers. The filler concentration in the

interlayer is therefore higher than the initial value and the final multilayered composite structure is characterized by alternating layers of continuous fiber reinforced laminas of nanoreinforced matrices and micro-sized rich particulate composites. The damping properties of this structures can be therefore designed by tuning the initial composition of the particulate reinforced composites and its thickness in the multilayered structure.

Indice

Capitolo 1

1.1	Introduzione	2
1.2	Obiettivi generali	6
1.3	Caratteristiche e prestazioni da realizzare	8
1.4	Principali problematiche di R&S	13
1.5	Compositi nel settore automotive	17

Capitolo 2

2.1	Nanocompositi polimero-silicati stratificati	20
2.2	Nanocompositi: definizione	23
2.3	Struttura dei silicati stratificati; silicati organo-modificati	26
2.4	Struttura dei nanocompositi	31
2.5	Metodi di preparazione dei nanocompositi	34
2.5.1	Intercalazione da solvente	34
2.5.2	Polimerizzazione intercalativa in situ	36
2.5.3	Template synthesis	36
2.5.4	Intercalazione diretta da fuso	37
2.6	Proprietà dei nanocompositi	37
2.6.1	Proprietà meccaniche	37
2.6.2	Stabilità termica e resistenza alla fiamma	39
2.6.3	Proprietà barriera	40
2.7	Applicazioni industriali di nanocompositi PSS	41

Capitolo 3

3.1	Cenni di termodinamica del processo di intercalazione	45
3.2	Melt Compounding	50
3.2.1	Meccanismo di esfoliazione nel Melt Compounding	51
3.2.2	Effetto del trattamento organico del silicato	54

3.2.3	Effetto delle condizioni di processo	55
3.2.4	Effetto della viscosità della matrice polimerica	55
3.2.5	Chimica e processo nel melt compounding	56
3.3	Melt compounding: stato dell'arte	58

Capitolo 4

4.1	Reologia di fusi polimerici	61
4.1.1	Equazioni costitutive Comportamento Non-Newtoniano	61
4.1.2	Comportamento non-newtoniano di fusi polimerici	62
4.1.2.1	<i>Sforzi normali in flusso di shear</i>	64
4.1.2.2	<i>Stress relaxation, creep, risposta in dinamico</i>	66
4.1.3	Equazioni costitutive per fusi polimerici	69
4.1.4	Regola empirica di Cox-Mertz	72
4.2	Reologia di fusi polimerici caricati con rinforzi particellari	73
4.3	Reologia di nanocompositi polimero-silicati stratificati	77
4.3.1	Reologia di dispersioni di silicati in solventi a basso peso molecolare	77
4.3.2	Reologia di nanocompositi P-SS allo stato fuso	78
4.3.2.1	<i>Proprietà viscoelastiche lineari</i>	78
4.3.2.2	<i>Allineamento da shear</i>	78
4.3.2.3	<i>Risposta in shear stazionario</i>	80
4.3.3	Considerazioni di chiusura	80

Capitolo 5

5.1	Tecniche di pre-impregnazione	83
5.1.1	Impregnazione da fuso	84
5.1.2	Impregnazione con solvente	84
5.2	Tecniche di post-impregnazione	85
5.2.1	Film stacking	85
5.2.2	Powder coating	86
5.2.3	Commingled yarns	87

5.3	Meccanismi di deformazione dei compositi durante processi di formatura	88
5.4	Valutazione della frazione di vuoti	90
5.5	Modelli di impregnazione	91
5.5.1	Impregnazione da polveri	92
5.5.2	Modello di impregnazione di commingled yarn	94
5.6	Long fiber thermoplastics	96
5.6.1	Stato dell'arte	97
Bibliografia parte I		100
Capitolo 6		
6.1	Materiali	109
6.1.1	Polipropilene	109
6.1.2	Policarbonato/Acrilonitrile-Butadiene-Stirene	112
6.1.3	Additivi, cariche e rinforzi	112
6.1.4	Materiali utilizzati	117
6.1.4.1	<i>Polipropilene</i>	117
6.1.4.2	<i>PP- "grafted"-anidride maleica (PPgMA)</i>	117
6.1.4.3	<i>Lega Policarbonato/Acrilonitrile-Butadiene-Stirene (ABS)</i>	118
6.1.4.4	<i>Nanopolveri e Carbonato di calcio</i>	119
6.1.4.5	<i>Fibre di vetro</i>	120
6.2	Metodi	121
6.2.1	Polipropilene nano composito	121
6.2.1.1	<i>Preparazione dei nanocompositi PP</i>	122
6.2.1.2	<i>Preparazione di nanocompositi PP con aggiunta di carbonato di calcio</i>	123
6.2.1.3	<i>Preparazione del PP nano/micro- e micro-composito con estrusore</i>	125
6.2.2	Compression Moulding	125
6.2.3	Modifica della Cloisite Na ⁺ [8]	125
6.2.4	Film stacking	126
6.2.5	Tecniche di caratterizzazione	127
6.2.5.1	<i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	127

6.2.5.2	<i>Analisi al calorimetro a scansione differenziale (DSC)</i>	128
6.2.5.3	<i>Analisi XRD</i>	128
6.2.5.4	<i>Analisi dinamico meccanica</i>	129
6.2.5.5	<i>Caratterizzazione reologica</i>	130
6.2.5.6	<i>Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)</i>	130
6.2.5.7	<i>Caratterizzazione meccanica</i>	132

Capitolo 7

7.1	Nanocompositi PP-MMT	134
7.1.1	Analisi XRD	135
7.1.2	Analisi termo gravimetrica (TGA)	136
7.1.3	Analisi DSC	138
7.1.4	Caratterizzazione meccanica	139
7.2	Nano/micro-compositi PP-MMT-CaCO ₃	141
7.2.1	Analisi XRD	142
7.2.2	Misure di densità	142
7.2.3	Analisi al calorimetro a scansione differenziale (DSC)	142
7.2.4	Caratterizzazione meccanica	144
7.2.5	Caratterizzazione reologica	147
7.2.6	Analisi dinamico meccanica	152
7.3	Policarbonato/ABS	154
7.3.1	Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	154
7.3.2	Analisi termo gravimetrica	155
7.3.3	Caratterizzazione reologica	157
7.3.4	Analisi dinamico meccanica	159
7.3.5	Analisi SEM/EDS e XRD su Cycoloy XCM850	161
7.3.6	Analisi dei parametri di processo per la trasformazione delle matrici	163
7.4	Compositi a matrice termoplastica	168
7.4.1	Compositi con matrice PP-micro e PP-nano/micro	169
7.4.1.1	<i>Analisi dinamico meccanica</i>	170
7.4.1.2	<i>Caratterizzazione meccanica a flessione</i>	174

7.4.2 Compositi a matrice PC/ABS	175
7.4.2.1 <i>Analisi dinamico meccanica</i>	175
7.4.2.2 <i>Analisi SBS (Short Beam Shear)</i>	178
7.5 Modifica Montmorillonite Na ⁺ (MMT)	180
Conclusioni	182

Indice delle figure

Figura 1.1 (a) Settori industriali e “driving forces” per i materiali compositi; (b) e per il settore dei trasporti	3
Figura 1.2 Processi per la realizzazione di materiali compositi: a) In-Line compounding extruder; b) Compression molding	4
Figura 1.3 Prodotti intermedi per la realizzazione di materiali composite: (a) pre-impregnated tow; (b) film stacking; (c) powder-impregnated fibre bundle; (d) sheath-coated powder-impregnated fibre bundle; (e) non-commingled yarn; (f) commingled yarn	5
Figura 1.4 Portellone costituito da a) un elemento strutturale interno in composito termoplastico, b) elementi di rinforzo in metallo, c) pannello esterno con funzioni estetiche (Classe A)	6
Figura 2.1 Approccio top-down e bottom-up nella realizzazione di un materiale nanostrutturato	22
Figura 2.2 Struttura dei silicati stratificati	29
Figura 2.3 a) cristallo-strato; b) cristallite dalla struttura a sandwich (tattoide) c) grano d’argilla	29
Figura 2.4 Possibili disposizioni dei cationi organici negli interstrati: (a) singolo strato laterale; (b) doppio strato laterale; (c) singolo strato di tipo paraffinico; (d) doppio strato di tipo paraffinico (tratta da [8]).	31
Figura 2.5 Illustrazione schematica delle diverse tipologie di compositi ottenibili con matrice polimerica e silicati stratificati (tratta da [8]).	32
Figura 3.1 Schematizzazione del processo di intercalazione diretta da polimero fuso.	47

Figura 3.2	Variazione di entropia per unità di area in funzione della variazione di altezza della galleria per un polimero arbitrario ed un silicato modificato con un gruppo octadecilammonio, calcolata per il polimero (linea punteggiata), per le catene di modificante (tethered chains in figura) (linea tratteggiata, e per l'intero sistema (linea continua) (immagine tratta da [40])	49
Figura 3.3	Variazione di energia libera per unità di area in funzione della variazione di altezza della galleria per un polimero arbitrario ed un silicato modificato con un gruppo octadecilammonio, calcolata per diversi valori della differenza delle energie di interazione tra il polimero ed il silicato, e tra silicato e modificante (immagine tratta da [40]).	50
Figura 3.4	Diagrammi di fase di dischi dispersi in una matrice polimerica per diversi fattori di forma dei dischi (tratto da [43]).	51
Figura 3.5	Meccanismo di esfoliazione “a step” degli strati di silicato nel corso del melt compounding di nanocompositi: 1) disgregazione del grano di argilla; 2) disgregazione della tattoide; 3) esfoliazione a mezzo di un peeling dei singoli strati	53
Figura 3.6	Ruolo della chimica e delle condizioni di processo nell'esfoliazione (figura tratta da 45)	58
Figura 4.1	Rappresentazione schematica di un capillare a pistone	63
Figura 4.2	Flusso tipo Couette per a) fluido newtoniano e b) fuso polimerico (effetto Weissenberg).	65
Figura 4.3	a) Flusso a piatti paralleli; b) sforzo di shear risultante in un fluido newtoniano; c) sforzo di shear risultante in un fuso polimerico.	66

Figura 4.4 Andamento con la frequenza di G' e G'' per un polimero omodisperso	69
Figura 4.5 Modello di Voigt (a) e Maxwell (b)	70
Figura 4.6 Comportamento osservato e comportamento predetto per a) stress relaxation (Maxwell) e b) creep (Voigt) per fusi polimerici (tratta da [57]).	72
Figura 4.7 Tipico andamento della viscosità in funzione della frazione volumetrica di filler (tratta da [57]).	74
Figura 4.8 Andamento della viscosità con la velocità di deformazione per HDPE puro e per HDPE caricato con 13 e 22% in volume, dal basso verso l'alto (immagine tratta da [57]).	76
Figura 4.9 Andamento della viscosità con la velocità di deformazione per HDPE puro e per HDPE caricato a concentrazioni in volume crescenti di filler, dal basso verso l'alto (immagine tratta da [57]).	76
Figura 5.1 Tecniche d'impregnazione dei compositi a matrice termoplastica	85
Figura 5.2 Meccanismi di deformazione durante i processi di formatura dei compositi a fibra continua.	89
Figura 5.3 Meccanismo di impregnazione nella impregnazione da polveri	93
Figura 5.4 Fotografia al SEM di un commingled yarn CF/PA12 (a). Struttura di un commingled yarn (b), e varie fasi del processo di consolidamento (c).	94
Figura 5.5 Variazione della frazione di vuoti in funzione del tempo di consolidamento di una treccia tubolare di un CF/PA12 processato con bladder inflation moulding [71].	95

Figura 5.6 Effetto della dimensione dei fasci delle fibre di rinforzo sulla velocità di consolidamento di un CF/PA12 commingled yarn, processato a 210°C con una pressione di 10 bar; Nf1 è il numero di fibre nel fascio più largo e r0 il raggio del fascio corrispondente [74].	96
Figura 5.7 Rappresentazione schematica di un'attrezzatura per LFT-D (tratta da [76]).	98
Figura 6.1 Formula chimica del polipropilene	107
Figura 6.2 Struttura chimica del cloruro di di (sego idrogenato) dimetil ammonio	117
Figura 6.3 Tipologie di armatura dei tessuti di vetro selezionati: a) Tela e b) Twill 3/1	118
Figura 6.4 Disegno esplicativo del processo di Film Stacking	125
Figura 7.1 Effetto del tenore di compatibilizzante sullo spettro ai raggi X dei nanocompositi	138
Figura 7.2 Effetto del contenuto di clay sullo spettro ai raggi X dei nanocompositi	138
Figura 7.3 Effetto del compatibilizzante sulla stabilità termica	139
Figura 7.4 Confronto stabilità termica dei nanocompositi con PP puro	140
Figura 7.5 Effetto del clay sulla temperatura di melt crystallization dei nanocompositi	141
Figura 7.6 Andamento modulo di Young dei nanocompositi in funzione di PPgMA	141
Figura 7.7 Andamento del modulo di Young dei nanocompositi in funzione del contenuto di clay	143
Figura 7.8 Analisi al DSC delle mescole clay/CaCO ₃ contenenti Dellite 72T	145
Figura 7.9 Analisi al DSC delle mescole clay/CaCO ₃ contenenti	

Nanofil 5	145
Figura 7.10 Effetto del contenuto e del tipo di clay sul modulo elastico dei nano/micro-compositi	147
Figura 7.11 Curve sforzo-deformazione nano/micro-compositi con Dellite 72T	148
Figura 7.12 Curve sforzo-deformazione nano/micro-compositi con Nanofil 5	148
Figura 7.13 Confronto modulo di Young nano/micro-compositi e micro-compositi con lo stesso contenuto complessivo di rinforzo	149
Figura 7.14 Comportamento teorico reologico dei nanocompositi	150
Figura 7.15 Effetto del micro-filler sulle proprietà reologiche del composito	153
Figura 7.16 Effetto del nano-filler sulle proprietà reologiche del composito	153
Figura 7.17 Andamento del $\tan\delta$ al variare del contenuto di CaCO_3 per i micro-compositi	155
Figura 7.18 Andamento di $\tan\delta$ al variare della percentuale di nanocarica per i nano/micro-compositi	156
Figura 7.19 Analisi al DSC di Cypcoloy C3100 e XCM850. Curve di riscaldamento e raffreddamento ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)	157
Figura 7.20 Termogramma di Cypcoloy C3100 e XCM850 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)	158
Figura 7.21 Termogramma di Cypcoloy C3100 e XCM850 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)	158
Figura 7.22 Test di strain sweep per Cypcoloy C3100	159
Figura 7.23 Viscosità complessa in funzione della frequenza di Cypcoloy C3100 e XCM850	160
Figura 7.24 Andamento viscosità complessa a $T=280^\circ\text{C}$	160
Figura 7.25 Dynamic-frequency sweep. Andamento modulo elastico a $T=280^\circ\text{C}$	161

Figura 7.26 Andamento modulo G' in funzione della temperatura di Cycloy C3100 e XCM850	162
Figura 7.27 Andamento $\tan\delta$ in funzione della temperatura di Cycloy C3100 e XCM850	163
Figura 7.28 Spettro FTIR residuo calcinazione Cycloy XCM850	164
Figura 7.29 Immagine SEM ed analisi elementare del residuo a calcinazione di XCM850	165
Figura 7.30 Processo carico-scarico $T=260^{\circ}\text{C}$	166
Figura 7.31 Mappatura spessore film processato a 260°C	167
Figura 7.32 Mappatura spessore film processato a 280°C	168
Figura 7.33 Mappatura spessore film processato a 300°C	169
Figura 7.34 Micrografie sezione CE_40_04 a due diversi ingrandimenti (5x e 10x)	172
Figura 7.35 Micrografie CE_30_03 (sinistra) e CE_NM_03 (destra)	172
Figura 7.36 Andamento G' per i compositi a matrice di PP a diverso tenore di micro carica	173
Figura 7.37 Confronto modulo elastico compositi PP-micro e PP- nano/micro	174
Figura 7.38 Normalizzazione di G' rispetto al riferimento CE_30_03	174
Figura 7.39 Modulo conservativo compositi con differente spessore iniziale strato matrice	175
Figura 7.40 Andamento $\tan\delta$ dei compositi con matrice micro- e nano/micro-composita	176
Figura 7.41 Andamento modulo a flessione	177
Figura 7.42 Andamento della flexural strength	177
Figura 7.43 Andamento modulo G' compositi a matrice PC/ABS	177
Figura 7.44 Andamento di $\tan\delta$ compositi a matrice PC/ABS	177
Figura 7.45 Confronto modulo G' compositi glass fiber e carbon fiber	177
Figura 7.46 Andamento $\tan\delta$ compositi glass fiber e carbon fiber	178

Figura 7.47 Massimo carico e SBS compositi con fibra di vetro	179
Figura 7.48 Confronto Max Load e SBS compositi glass fiber e carbon fiber	179
Figura 7.49 Diffratogramma di montmorillonite sodica (MMT) e montmorillonite organofilica (OMT)	181
Figura 7.50 Spettri FTIR di montmorillonite sodica (MMT) e montmorillonite organofilica (OMT)	181

Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Principali vantaggi e svantaggi dei polimeri termoindurenti e termoplastici	4
Tabella 2.1 Esempi di cristalli stratificati che si prestano all'intercalazione di un polimero	24
Tabella 2.2 Costi dei filler nanometrici disponibili commercialmente (tratta da SAMPE 2003, Symposium on Nanotechnologies and Nanomaterials)	25
Tabella 2.3 Formule chimiche dei silicati comunemente impiegati nella realizzazione di nanocompositi	29
Tabella 5.1 Differenziazione dei compositi termoplastici [76]	96
Tabella 5.2 Confronto tra polimeri termoplastici e termoindurenti (tratta da [76])	98
Tabella 6.1 Proprietà del polipropilene omopolimero e copolimero (tratta da [1])	108
Tabella 6.2 Effetto dei vari tipi di carica sulle proprietà del polimero.	110
Tabella 6.3 Principali proprietà Cycoloy C3100	115
Tabella 6.4 Principali proprietà Cycoloy XCM850	116
Tabella 6.5 Caratteristiche dei tessuti di vetro selezionati	118
Tabella 6.6 Valori di torque e temperatura delle miscele all'equilibrio	120
Tabella 6.7 Composizioni preparate per questo lavoro	121
Tabella 7.1 Valori densità miscele prodotte (PP/PPgMA/Clay/CaCO ₃) con Dellite 72T e Nanofil 5	141
Tabella 7.2 Valori di cristallinità	143
Tabella 7.3 Valori dei parametri di Carreau-Yasuda	147
Tabella 7.4 Analisi elementare su residuo di XCM850	162
Tabella 7.5 Spessore medio e dev. standard a T=260°C	163

Tabella 7.6 Spessore medio e dev. standard a $T=280^{\circ}\text{C}$	164
Tabella 7.7 Spessore medio e dev. standard a $T=300^{\circ}\text{C}$	165
Tabella 7.8 Tabella riassuntiva compositi	168

Parte I

Background

Capitolo 1

Il progetto di ricerca

1.1 Introduzione

Tradizionalmente le applicazioni dei materiali compositi a fibra continua sono state limitate a quelle a matrice termoindurente. L'interesse per i compositi a matrice termoplastica è notevolmente cresciuto negli ultimi anni e grandi sforzi sono stati fatti per la loro realizzazione. Riduzione del peso e dei costi di produzione sono due degli obiettivi perseguiti dall'industria aerospaziale e sin da quando i materiali compositi sono stati introdotti in nuove aree di applicazione come l'industria automobilistica, la domanda di materiali a basso costo e di processi di produzione più rapidi per la realizzazione di prodotti più funzionali e per componenti di forma complessa, è aumentata.

Allo stesso tempo, requisiti sempre più stringenti di contenimento delle emissioni di CO₂ sia nella fabbricazione del prodotto che nell'esercizio di esso ed il massimo ritorno sugli investimenti di capitale, sono alcuni dei più importanti problemi che direttamente influenzano lo sviluppo dei nuovi materiali compositi.[1]

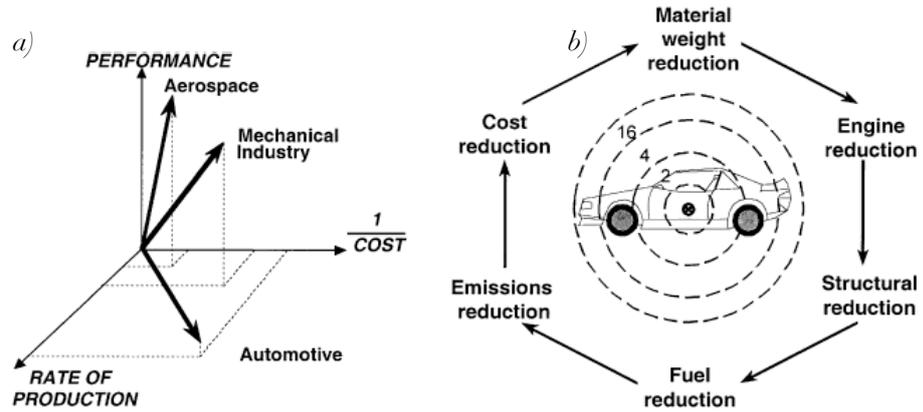


Figura 1.1: (a) Settori industriali e “driving forces” per i materiali compositi; (b) e per il settore dei trasporti

Nei materiali compositi la matrice polimerica, oltre a tenere unite le fibre di rinforzo nella corretta orientazione, le protegge dall'usura, dai danni di tipo abrasivo e trasferisce il carico tra le fibre. La stabilità ambientale, la tenacità e le caratteristiche di processo sono ampiamente influenzate dalle proprietà della matrice polimerica.

Le resine termoplastiche consistono in lunghe molecole filiformi, strettamente legate l'una all'altra. Quando vengono riscaldate, le forze che tengono insieme le molecole sono indebolite, il materiale ammorbidisce ed in alcuni casi può raggiungere uno stato di liquido viscoelastico. Raffreddando il liquido si otterrà un incremento della viscosità seguito dalla solidificazione. Il ciclo di softening/melting e hardening/cooling può essere in teoria ripetuto indefinitamente, ma in pratica questi materiali possono essere riprocessati solo un numero limitato di volte prima della ossidazione e della degradazione.

Diverse sono le resine termoplastiche utilizzate per la realizzazione di compositi, tra queste sono presenti polipropilene (PP), polieterimmide (PEI), poliammide (PA), polifenilensolfuro (PPS), polietereterchetone (PEEK), acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). Esse offrono notevoli

vantaggi rispetto a quelle termoindurenti come indicato nella tabella seguente:

	Termoindurenti	Termoplastici
Qualità	○	●
Stoccaggio	○	●
Durezza	○	●
Resistenza ai solventi	●	●
Tempi di processo	SLOW	FAST
Riduzione dei costi	○	●
Elevati volumi di produzione	○	●
Realizzazione parti complesse	○	●
Aderenza	●	○
Proprietà a lungo termine (creep, fatica)	●	○

Tabella 1.1 Principali vantaggi e svantaggi dei polimeri termoindurenti e termoplastici

Studi approfonditi hanno mostrato che il costo del processo dei compositi termoplastici è circa il 70% del costo di produzione totale; quindi, per lo sviluppo del mercato di tali compositi è necessario sviluppare ed introdurre tecniche di produzione adeguate per ogni tipo di applicazione in termini di costi e di qualità, e per ottenere tali risultati è necessario scegliere opportunamente sia la tecnica di produzione che l'accoppiata fibra-matrice

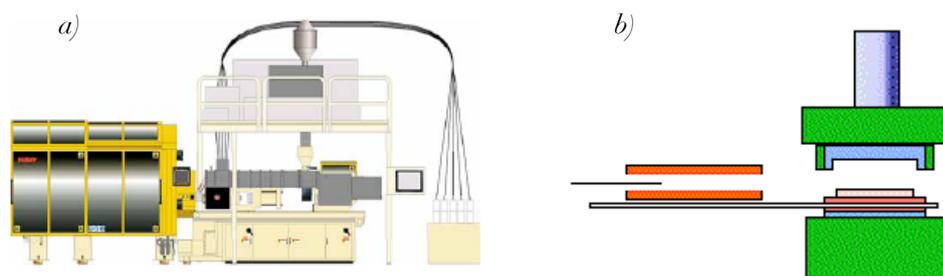


Figura 1.2 Processi per la realizzazione di materiali compositi: a) In-Line compounding extruder; b) Compression molding

Per ottenere un composito, sia a matrice termoindurente che termoplastica, con buone caratteristiche è necessario realizzare una

buona impregnazione. Essa determina le proprietà dell'interfaccia fibra-matrice, che a sua volta influenza il comportamento del composito.

L'impregnazione dei polimeri termoplastici è generalmente più difficoltosa di quella dei termoindurenti a causa della elevata viscosità del fuso termoplastico. Esistono varie tecniche per realizzarla, ognuna delle quali influenza il trasporto, il processo e le proprietà del composito. Possono essere divise in tecniche di pre-impregnazione e post-impregnazione.

In quelle di pre-impregnazione le fibre di rinforzo sono completamente bagnate ed impregnate della matrice prima della realizzazione definitiva del manufatto. Nelle tecniche di post-impregnazione la matrice e le fibre raggiungono solo una miscelazione fisica e si arriva ad una completa impregnazione solo al termine del processo di produzione.

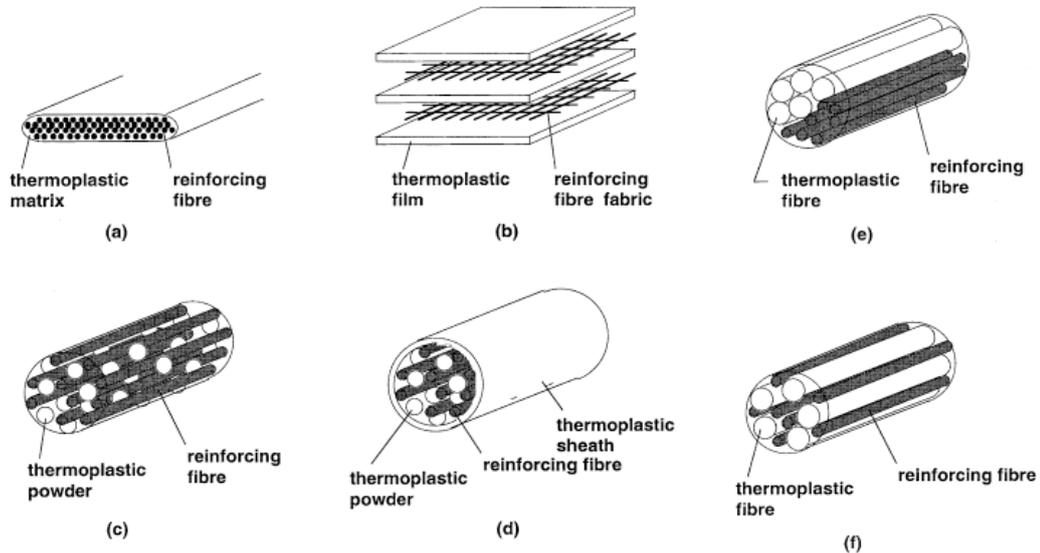


Figura 1.3 Prodotti intermedi per la realizzazione di materiali compositi: (a) pre-impregnated tow; (b) film stacking; (c) powder-impregnated fibre bundle; (d) sheath-coated powder-impregnated fibre bundle; (e) non-commingled yarn; (f) commingled yarn

Di seguito sono riportati alcuni esempi di realizzazione di parti strutturali nel settore automotive.

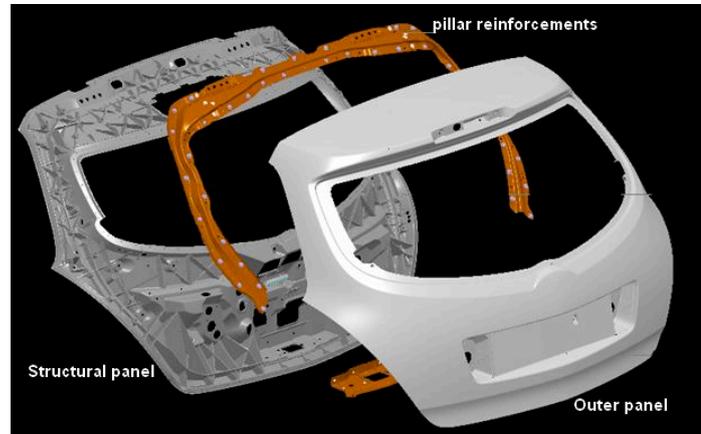


Figura 1.4 Portellone costituito da a) un elemento strutturale interno in composito termoplastico, b) elementi di rinforzo in metallo, c) pannello esterno con funzioni estetiche (Classe A)

1.2 Obiettivi generali

Obiettivo generale del programma è lo sviluppo di compositi strutturali a matrice termoplastica e le relative tecnologie di produzione per la realizzazione di parti mobili per veicoli.

Si prevede, a tal fine, lo sviluppo e la realizzazione di compositi adatti sia per applicazioni strutturali non critiche (interni di veicoli) sia per applicazioni strutturali localizzate in zone, generalmente esterne, potenzialmente soggette ad impatti e/o condizioni di carico critiche, la caratterizzazione completa dei materiali identificati, l'ottimizzazione dei parametri di processo dei materiali, la progettazione, la fabbricazione e la prova di una parte rappresentativa di una applicazione strutturale non critica per interni, e di una parte esterna particolarmente assoggetta a carichi di esercizio elevati. Un ulteriore obiettivo della presente ricerca è lo sviluppo di modelli sia per la previsione delle proprietà strutturali

statiche, dinamiche e di impatto dei materiali sviluppati che dei relativi processi di trasformazione.

In riferimento allo stato dell'arte, il presente lavoro di ricerca intende acquisire nuove conoscenze riguardanti aspetti scientifici e tecnologici che limitano attualmente l'utilizzo dei compositi a matrice termoplastica in settori strategici quale quello automobilistico.

Molti di questi aspetti sono stati oggetto di uno studio nell'ambito di un progetto finanziato dalla comunità europea (*Coronet, funded by the European Commission under the Framework 5 research programme, Contract No. HPRI-CT-2001-40029, www.coronet.eu.com*), che ha dato origine ad un documento che riporta le principali attività svolte presso le principali istituzioni di ricerca europea e le attività di ricerca necessarie per la soluzione degli attuali limiti tecnologici. Il presente progetto intende quindi affrontare e risolvere quegli aspetti critici, già sottolineati nel documento Coronet, per permettere una ricaduta industriale nei settori aeronautico, automobilistico e ferroviario nel breve-medio periodo dei compositi a matrice termoplastica. Tra questi aspetti è opportuno inoltre sottolineare:

1. La necessità di migliorare le prestazioni dei materiali, possibilmente attraverso l'uso di materiali nanocompositi
2. La necessità di combinare materiali e strutture diverse per la realizzazione di sistemi multiprestazionali
3. La necessità di disporre di un database di proprietà che permettano la progettazione, modellazione ed ottimizzazione sia delle proprietà che delle tecnologie di produzione
4. La necessità di risolvere questioni aperte legate all'assemblaggio, alle tolleranze ed alla compatibilità con gli attuali processi produttivi e ai diversi materiali utilizzati

5. La necessità di realizzare componenti strutturali “fully integrated” per un drastico abbattimento dei costi con aumento delle prestazioni specifiche

1.3 Caratteristiche e prestazioni da realizzare

In un contesto in cui l'evoluzione dei veicoli si ispira a obiettivi generali di qualità, contenimento di costi e riduzione dell'impatto sull'ambiente, in termini di inquinamento atmosferico e di consumi energetici, l'alleggerimento delle strutture e dei componenti del veicolo rappresenta una leva fondamentale per i costruttori automobilistici per raggiungere gli obiettivi richiesti di riduzione delle emissioni e per compensare l'incremento di peso derivante dai crescenti contenuti del veicolo e dalle normative di sicurezza sempre più severe. I materiali compositi termoplastici rappresentano una valida alternativa ai materiali tradizionali per la loro bassa densità, la loro possibilità di coniugare gli aspetti funzionali ed estetici, l'elevata produttività, l'elevata integrazione di parti e funzioni che consentono, la loro versatilità per quanto riguarda la scelta del polimero e del rinforzo (tipo, quantità e direzione delle fibre) in funzione delle caratteristiche richieste, per le loro caratteristiche di facile riciclabilità.

Le materie plastiche nel settore automobilistico hanno trovato applicazione sempre crescente a partire dagli anni '50 fino agli anni '90, fino a raggiungere una percentuale in peso del 10% sul totale vettura.

Le applicazioni tipiche di questi materiali su vettura sono le finiture sia interne (es. plancia, mobiletto) che esterne (es. paraurti); tutti componenti in cui è predominante l'aspetto estetico e di integrazione di

parti/funzioni rispetto a quello strutturale. Esistono anche applicazioni strutturali ma sono molto limitate.

Proprio l'insufficiente rigidità strutturale delle materie plastiche termoplastiche ne ha pregiudicato negli anni passati (dopo gli anni '90) il successivo sviluppo verso percentuali di applicazione più elevate.

Negli ultimi tempi numerosi studi sono stati portati avanti, da istituti di ricerca universitari o da costruttori di materie prime, per migliorare le caratteristiche prestazionali dei termoplastici rinforzati, lavorando molto sul tipo di fibre e/o sulle tecniche per la loro impregnazione, oltre a tutta l'attività riguardante i materiali nanocompositi. Per tale motivo si ritiene opportuno uno studio approfondito circa le possibilità offerte da questi nuovi materiali, applicandoli su componenti della vettura con funzione più strutturale.

I componenti scelti come riferimento per lo svolgimento dell'attività sono le cosiddette "parti mobili" della vettura, intendendo per tali le porte, il cofano motore, il cofano baule o il portellone. Tali componenti hanno una configurazione simile tra loro in quanto sono normalmente costituiti da un'ossatura avente funzione prettamente strutturale ed una pelle esterna con funzione in parte estetica ed in parte strutturale.

Per funzione strutturale si intende principalmente quella necessaria per:

- garantire la rigidità flessionale e torsionale dei componenti
- in alcuni casi (es. ossatura porta) per garantire prestazioni strutturali opportune tenendo conto che sull'elemento vengono montati altri componenti (es. alzacristallo, maniglia apertura porta,

tirante serratura, etc) che possono determinare sollecitazioni localizzate

- soddisfare le prestazioni in ottica sicurezza e cioè quelle relative all'urto. Questo vale in generale per tutte le parti mobili, ma in particolare per le porte che, in determinate condizioni di carico, devono essere tali da limitare l'intrusione in vettura.
- garantire la resistenza a fatica dei componenti in quanto, essendo appunto parti mobili, sono destinate ad essere movimentate (in particolare le porte) nel corso della vita della vettura.

Per quanto riguarda invece la funzione estetica, i componenti esterni (cioè la pelle) devono avere un aspetto superficiale di Classe A e mantenerlo per tutta la vita della vettura. A tali componenti vengono pertanto richieste opportune caratteristiche in termini di :

- aspetto/colore/brillantezza
- assenza di difetti estetici superficiali
- resistenza agli agenti atmosferici
- resistenza alla rigabilità
- verniciabilità

Nelle soluzioni tradizionali tali componenti sono realizzati in lamiera. Dovendo pensare di realizzarli in materiale termoplastico è presumibile che le principali problematiche che si dovranno affrontare riguarderanno innanzitutto la necessità di garantire la rigidità richiesta al componente considerando il ridotto modulo elastico dei materiali termoplastici, anche se rinforzati, rispetto alla lamiera. Molto importante sarà anche l'aspetto

tecnologico inteso sia nel senso che la tecnologia scelta dovrà garantire livelli produttivi medio-alti sia nel senso che si dovrà cercare di limitare l'impatto sull'impianto di produzione (es. verniciatura on line, tolleranze dimensionali).

Naturalmente, oltre al peso, saranno valutati anche altri aspetti quali il costo, la tipologia di giunzione tra pelle e ossatura, il riciclo, etc. Lo sviluppo della ricerca prevede infine la realizzazione di prototipi di parti mobili, sui quali eseguire le prove sperimentali di verifica delle prestazioni.

Attraverso il presente lavoro di ricerca si intendono quindi studiare ed implementare materiali e tecnologie, per la realizzazione di compositi strutturali a matrice termoplastica, al fine di risolvere gli attuali limiti connessi al loro impiego nel settore automobilistico.

I materiali compositi attualmente utilizzati in questo settore prevedono l'utilizzo di matrici termoindurenti, con evidenti effetti negativi per quanto riguarda l'ecocompatibilità, la riciclabilità, la salute negli ambienti di lavoro, la bassa capacità produttiva e, di conseguenza, i costi del manufatto. Il progetto intende sviluppare nuove conoscenze per affrontare e risolvere tali limiti: la mancanza di modelli e database, la limitata capacità di verniciatura e la bassa finitura superficiale, la limitata capacità di giunzione con altri materiali, la limitata conoscenza delle prestazioni (proprietà viscoelastiche, creep, di impatto, termiche, chimico-fisiche ed ambientali), la bassa temperatura di esercizio e la resistenza al fuoco, gli elevati costi in buona parte legati alla scarsa automazione delle tecnologie di formatura.

Gli obiettivi possono essere sintetizzati in:

1. la definizione delle configurazioni e delle specifiche di prodotto/processo per la realizzazione delle diverse parti;

2. lo sviluppo ed alla selezione di materiali (fibre di rinforzo, matrici polimeriche, schiume) secondo le specifiche relative alle diverse parti;
3. lo sviluppo e la selezione di tecnologie di fabbricazione dei materiali compositi a matrice termoplastica compatibili con gli attuali processi produttivi (produttività, condizioni di processo, tecnologie già esistenti, costi di prodotto e di processo, ecc.)
4. lo sviluppo e l'implementazioni di metodologie di progettazione finalizzate alla modellazione delle proprietà, del processo tecnologico e della struttura,
5. la realizzazione di prototipi delle parti al fine di analizzare e validare sperimentalmente le soluzioni tecnologiche individuate, sia in termini di prodotto e di processo.

Le principali novità ed originalità delle conoscenze acquisibili riguardano in particolare sia lo sviluppo di nuovi materiali a partire da polimeri e sistemi di rinforzo disponibili commercialmente sia lo sviluppo di tecnologie automatizzate di formatura.

Nuove conoscenze saranno sviluppati nei seguenti ambiti: a) l'impiego di matrici nanostrutturati per il miglioramento delle proprietà strutturali e di resistenza al fuoco e per il miglioramento della processabilità delle matrici polimeriche durante il processo di formatura, b) lo sviluppo e lo studio di matrici multicomponente per il miglioramento delle proprietà di adesione fibra/matrice e per le proprietà di verniciabilità e di finitura superficiale, c) nuove schiume con caratteristiche strutturali avanzate per

la realizzazione di sandwich, d) lo studio e l'implementazione di processi di formatura automatizzati e le relative tecnologie di assemblaggio.

La produzione di componenti in composito a matrice termoplastica attraverso tecnologie nuove o tradizionali modificate, a partire dalle materie prime consentirà, per la possibilità di controllare la composizione dei materiali e conseguentemente le caratteristiche fisico meccaniche, di progettare il manufatto ad hoc, con conseguente risparmio di materiale e di costi. Infatti i semilavorati ad oggi presenti sul mercato consentono di progettare manufatti al massimo della prestazione richiesta dal pezzo, anche per le parti dello stesso non sollecitate, variando per grandezze discrete la percentuale di fibra.

1.4 Principali problematiche di R&S

Le principali problematiche tecnico-scientifiche e tecnologiche da risolvere per conseguire l'obiettivo riguardano:

1. Il miglioramento delle proprietà strutturali e funzionali delle matrici termoplastiche attraverso l'impiego di materiali nanocompositi
2. Lo sviluppo di matrici termoplastiche innovative per il miglioramento delle proprietà di adesione con le fibre di rinforzo e per il miglioramento dei processi di impregnazione
3. Lo sviluppo di metodologie di processo per la realizzazione di preforme con i sistemi di rinforzo e le matrici individuate

4. La messa a punto di tecnologie di formatura compatibili con le configurazioni e le specifiche prestazionali
5. Lo sviluppo di tecnologie per l'assemblaggio e la riparazione di materiali e strutture

La soluzione alle suddette problematiche sarà basata su attività sperimentali e di modellazione, a partire dai materiali costituenti fino al componente finale. La messa a punto dei prodotti e dei processi avverrà, quindi, attraverso fasi che prevedono l'ottimizzazione simultanea prodotto/processo e che riguarderanno sia attività sperimentali di modifica dei materiali e dei relativi processi di trasformazione, sia attraverso fasi di modellazione delle proprietà strutturali e di processo.

Per quanto riguarda i materiali, la soluzione alle problematiche tecnico-scientifiche avverranno grazie alla possibilità di ottimizzare le proprietà chimico-fisiche, meccaniche e reologiche dei polimeri termoplastici da impiegare per le diverse parti del composito (matrici, rinforzi, schiume) attraverso l'utilizzo e/o lo sviluppo di sistemi multicomponente e multiprestazionali (nanocompositi, miscele)

Per quanto riguarda i processi di trasformazione e quelli di assemblaggio, la soluzione alle problematiche individuate avverranno grazie ad uno studio finalizzato alla individuazione ed alla valutazione sperimentale ed alla modellazione dell'effetto dei parametri di processo sulla struttura e sulle proprietà dei materiali e dei componenti.

A titolo di esempio, di seguito vengono dettagliati alcuni degli aspetti citati, al fine di evidenziare la complessità delle problematiche tecnico-scientifiche da risolvere:

- Prestazioni strutturali (anche urto)

Alcuni dei componenti che si intende studiare sono generalmente realizzati in lamiera. Tale materiale presenta in generale caratteristiche meccaniche (soprattutto il modulo a flessione) decisamente superiori rispetto ai materiali termoplastici anche se rinforzati. Pertanto nella ricerca devono essere progettate soluzioni e studiati materiali in grado di garantire al componente scelto prestazioni strutturali (rigidezze globali e puntuali, resistenza al crash, resistenza strutturale, etc) e a fatica paragonabili a quelle della lamiera.

- Volumi produttivi

I materiali termoplastici hanno generalmente un tempo ciclo ridotto che si presta particolarmente bene per produzioni medio alte (nel caso di parti mobili per autoveicoli > 400 vetture/giorno). Ciò nonostante si ritiene che poiché i materiali termoplastici rinforzati che si intende studiare devono avere elevate prestazioni strutturali, è possibile che vengano utilizzati elementi di rinforzo più complessi rispetto a quelli attualmente utilizzati (fibre corte già presenti nel granulo di partenza) con possibile aumento dei tempi ciclo.

- Costi

I materiali termoplastici hanno un costo al kg ed un tempo ciclo maggiore rispetto all'acciaio normalmente utilizzato. Sono caratterizzati pertanto da un maggior costo variabile di produzione. Di contro, in funzione dei volumi produttivi, possono presentare minori costi di investimento (stampi).

- Verniciatura on line

Tale aspetto è particolarmente importante nel settore auto. La verniciatura si intende on line quando il componente viene verniciato

seguendo il processo comune a tutto il resto della scocca e cioè secondo il seguente ciclo :

- Cataforesi (temperatura di cottura ca. 180 °C)
- Fondo (temperatura di cottura ca. 150 °C)
- Smalto (temperatura di cottura ca. 120 °C)

Essendo il componente da studiare realizzato in materiale termoplastico in realtà non sarebbe necessario l'operazione della cataforesi (per applicazione vernice antiruggine). Però per motivi di gestione della produzione, è preferibile prevedere anche per i componenti in plastica della carrozzeria la fase della cataforesi.

Pertanto il materiale da studiare deve essere preferibilmente tale da resistere alla temperatura di 180 °C per il tempo necessario alla cottura della vernice (20-30 minuti). Oltre a questo aspetto, è necessario che il materiale studiato consenta l'adesione della vernice.

▪ Dilatazione termica

I materiali termoplastici attualmente disponibili hanno un elevato coefficiente di dilatazione termica, che determina difficoltà di gestione delle tolleranze e dei giochi e profili con la altre parti.

Nel caso tali materiali vengano rinforzati con fibre di vetro, il coefficiente di dilatazione termico si riduce di circa la metà fino cioè ad un valore quasi accettabile, a scapito però della estetica superficiale che potrebbe essere accettabile per le ossature ma non per il rivestimento (pelle) esterna per la quale viene richiesto un aspetto superficiale di Classe A (necessaria per le parti esterne per autoveicoli).

Nel progetto devono pertanto essere studiate soluzioni progettuali e materiali in grado di ridurre queste problematiche.

1.5 Compositi nel settore automotive

I materiali compositi a matrice polimerica sono utilizzati nell'industria automobilistica da diversi decenni, con la prima applicazione su di una Corvette nel 1953. Questi materiali sono stati usati per applicazioni con bassi volumi di produzione, a causa dei ridotti investimenti in confronto con quelli tradizionali per la fabbricazione dell'acciaio.

Le ragioni dello sviluppo dei materiali compositi a matrice polimerica sono da attribuire al loro peso ridotto ed all'opportunità che questi materiali offrono in fase di consolidamento, come resistenza alla corrosione, anisotropia e proprietà meccaniche. Sebbene questi benefici siano stati riconosciuti dall'industria automobilistica, l'uso dei compositi è stato smorzato dagli elevati costi dei materiali, dalla bassa velocità di produzione e da qualche problema legato alla riciclabilità. Inoltre ad impedire l'impiego di tali materiali su larga scala nelle applicazioni automobilistiche è stato un curioso mix di preoccupazioni sulla qualità dei materiali circa l'assorbimento di energia ad impatto, la mancanza generale da parte delle industrie di esperienza e di confidenza con i materiali e preoccupazioni circa le proprie possibilità [2].

I materiali compositi a matrice polimerica sono generalmente costituiti da due o più componenti: fibre, di carbonio o vetro, di rinforzo in matrici di polimeri termoindurenti o termoplastici. I compositi in fibra di vetro a matrice termoindurente sono quelli più diffusi nelle applicazioni in campo automobilistico, ma compositi termoplastici con rinforzo in fibra di carbonio mostrano un buon potenziale. È stato

stimato che un uso significativo di compositi in fibra di vetro come componenti strutturali può portare ad una riduzione di peso del veicolo del 20-35%, mentre compositi in fibra di carbonio possono produrre una riduzione del 40-65%.

Molti sforzi si stanno facendo nei settori di ricerca e sviluppo sia in aziende che operano nel campo dei materiali compositi che non, con lo scopo di eliminare le esistenti barriere tecnologiche ed aumentare l'attuabilità dei compositi nel mercato automobilistico.

L'odierna automobile media è costituita da circa l'8% di plastica e compositi (cioè circa 125 Kg/veicolo), un piccolo aumento rispetto ai 75 Kg delle auto degli anni '70 [3]. I veicoli piccoli adibiti al trasporto passeggeri, con bassi consumi di carburante, presentano un contenuto in peso di materiali polimerici/compositi, rispetto al loro peso totale, più elevato rispetto ai veicoli grandi, come ad esempio i minivan, che però contengono un quantitativo più elevato di compositi in valore assoluto.

I compositi offrono una vasta gamma di potenziali applicazioni nel settore automobilistico: body panel, sospensioni, sistemi di direzionamento, freni ed altri accessori. I materiali compositi sono ancora prevalentemente utilizzati per la realizzazione di elementi non strutturali e sono principalmente costituiti da resine termoindurenti rinforzate con fibre di vetro. Lo SMC (sheet molding compound) è predominante nelle applicazioni semi-strutturali, è uno dei processi che dà la possibilità di verniciatura in-linea, risparmiando in termini di costi, emissioni nocive e di processi di verniciatura non necessari. Circa 110 milioni di chilogrammi di compositi realizzati mediante SMC sono stati utilizzati dai produttori di automobili nel 1999, più del 160% rispetto ai 5 anni precedenti, questo grazie allo sviluppo della tecnologia

I polimeri termoplastici fibro-rinforzati presentano i tipici vantaggi dei compositi a matrice polimerica come leggerezza, elevata resistenza e rigidità, resistenza alla corrosione, integrazioni delle parti e assorbimento di energia. In aggiunta essi presentano una durabilità indefinita, sono riciclabili e sono adatti per processi automatizzati con elevati volumi produttivi con un potenziale abbassamento dei tempi e dei costi di produzione. Tuttavia, l'utilizzo dei termoplastici è fortemente limitato dalla loro scarsa stabilità dimensionale e la bassa temperatura di distorsione a caldo non adatte per i forni usati negli attuali impianti di assemblaggio. I rinforzi più utilizzati sono le fibre di vetro sviluppate per una varietà di applicazioni dalle prese dei collettori alle coperture del motore. La Nissan Sentra è stata la prima auto nel 1995 nel nord America ad utilizzare compositi termoplastici (DuPont Minlon mineral-reinforced nylon) per la copertura delle valvole. Altre applicazioni sono state la copertura della testa dei cilindri (BMW 2.0 - 2.8L, motore a 6 cilindri) e la copertura delle valvole motore (DuPont Zytel glass-reinforced nylon 6,6 resin).

Compositi a matrice termoplastica sono stati utilizzati anche dalla General Motors per la realizzazione di body panel verticali sul veicolo Saturn.

Le fibre di carbonio sono un'alternativa a quelle di vetro, esse sono più rigide ed inoltre sono più adatte per applicazioni di tipo strutturale. I compositi rinforzati con fibre di carbonio possono essere molto più leggeri delle loro controparti in fibra di vetro, fornendo un notevole incremento in termini di riduzione del peso.

Capitolo 2

Nanocompositi

2.1 Nanocompositi polimero-silicati stratificati

Le nanotecnologie sono universalmente riconosciute come le tecnologie emergenti del ventunesimo secolo: il termine indica la capacità di assemblare e manipolare strutture complesse controllando dimensioni che vanno da qualche nanometro al centinaio di nanometri, e lo sfruttamento delle proprietà emergenti in quelle condizioni [4].

In tale ambito, ampie prospettive si intravedono per la creazione di nuovi materiali, assemblati su scala nanometrica, caratterizzati da proprietà strutturali e funzionali superiori rispetto ai materiali tradizionali. I materiali nanostrutturati sono costituiti da una o più fasi aventi unità costituenti con almeno una dimensione nell'ordine del nanometro. La presenza di fasi disperse e/o di unità strutturali nanometriche conduce a proprietà differenti (in genere notevolmente superiori) rispetto a materiali bulk tradizionali, la cui origine può essere individuata nel notevole peso assunto dalle interfasi (intendendo con tale termine le regioni di transizione tra fasi diverse): in un materiale policristallino o in un polimero semi-cristallino, l'interfase (bordo del grano ed interfaccia cristallite-amorfo rispettivamente) costituisce meno

dell'0.1% in volume del materiale, avendo quindi un influenza limitata sulle proprietà nel loro insieme. Nel caso di un materiale nanostrutturato, la percentuale volumetrica di interfase diviene significativa, alterando sensibilmente proprietà basilari del materiale di partenza come temperature di transizione, proprietà meccaniche, magnetiche, elettriche ed ottiche [5].

La realizzazione di un materiale nanostrutturato può avvenire per mezzo di due approcci differenti (figura 2.1): nel primo, detto top-down, i nano-dominii vengono ottenuti a partire dal materiale massivo, mediante opportuni trattamenti; nel secondo, detto bottom-up, le fasi di dimensioni nanometriche vengono combinate tra loro e/o col materiale massivo [4]

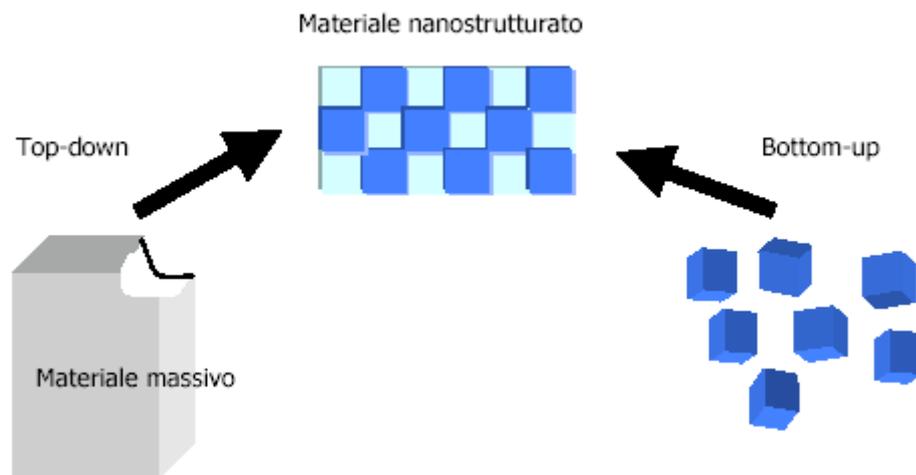


Figura 2.1 Approccio top-down e bottom-up nella realizzazione di un materiale nanostrutturato

Il primo approccio viene adottato ad esempio nella realizzazione di metalli a grani nanometrici, mediante processi di annealing sul materiale di partenza avente grani di dimensioni micrometriche. L'approccio bottom-up è invece quello generalmente impiegato nell'area delle tecnologie dei polimeri, nella quale, tipicamente, nano-dominii

inorganici vengono impiantati nella matrice polimerica, o nel monomero successivamente fatto polimerizzare. In tale ambito possono essere distinti due principali filoni di sviluppo [4,5].

Il primo è rappresentato dai materiali polimerici ibridi, assemblati a partire da base polimerica chimicamente legata ad una fase dispersa inorganica che diviene parte integrante della catena. Esempi di questo tipo sono rappresentati dagli ibridi a base di POSS[®] (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)[6,7], che, per la struttura chimica ottenibile e per le modalità con cui in cui i rinforzi vengono aggiunti al polimero, rappresentano un punto di incontro tra la chimica delle macromolecole e la tecnologia dei filler.

Il secondo racchiude i sistemi nano compositi[5], in cui, come si dirà nel seguito, la matrice polimerica viene rinforzata con filler, che, seppur dispersi su scala nanometrica, restano comunque distinguibili dal bulk polimerico*. La tecnologia dei nanocompositi si presenta particolarmente promettente, in quanto in grado di assicurare notevoli incrementi prestazionali, a costi relativamente contenuti, associati alla medesima semplicità di processo dei polimeri ingegneristici tradizionali [5,8,9]. In questa sezione viene presentata una overview delle tematiche e delle problematiche connesse ai nanocompositi polimero-silicati stratificati, oggetto del presente lavoro di tesi, che costituiscono per la semplicità ed i bassi costi di processo una delle tecnologie più promettenti nel settore.

* Si osservi a tal proposito che, nella pratica comune, i termini *ibridi* e *nanocompositi* vengono utilizzati indistintamente in letteratura per indicare materiali polimerici con nano-fasi inorganiche, siano esse legate chimicamente o meno alla matrice. Nel prosieguo di questo lavoro di tesi si adotterà tale consuetudine

2.2 Nanocompositi: definizione

Come si è accennato sopra, il termine nanocompositi identifica una nuova classe di materiali compositi a matrice polimerica e rinforzi particellari, in cui almeno una delle dimensioni delle particelle disperse nella matrice sia dell'ordine del nanometro[8].

Rinforzi particellari di questo tipo vengono detti nanofillers o nanorinforzi e possono essere distinti in tre tipologie differenti in base al numero di dimensioni che presentano nel range nanometrico. In caso di nanorinforzi aventi le tre dimensioni dell'ordine del nanometro, si parla di nanoparticelle isodimensionali. Un esempio è rappresentato dalle particelle di silice nanometrica, commercializzate con il nome di Nanosilica[®][4]. Tali particelle sono utilizzate prevalentemente per il controllo della reologia di ricoprimenti polimerici, vernici, ed adesivi.

Quando le dimensioni in scala nanometrica sono due, con la terza più estesa a formare una struttura di tipo allungato, i rinforzi vengono detti nanofibre oppure nanotubi a seconda del tipo di microstruttura. Esempi in questa categoria sono rappresentate dalle nanofibre (Vapour Grown Carbon Nanofibers[4]) e dai nanotubi (a singola, Single Wall Carbon Nanotubes - SWNT, e a multipla parete, Multi Wall Carbon Nanotubes MWNT1) di carbonio. Le loro applicazioni ricadono direttamente nel campo dei materiali strutturali; la diffusione nanocompositi a base di nanotubi e nanofibre di carbonio è in ogni caso allo stato molto limitata per via dell'elevato costo e delle difficoltà di processo.

La terza tipologia di nanofillers è caratterizzata dall'aver una sola dimensione dell'ordine del nanometro. In tal caso il rinforzo impiegato si presenta tipicamente nella forma di cristalliti inorganiche stratificate in cui ogni strato ha uno spessore di pochi nanometri e dimensioni

trasversali e longitudinali che possono raggiungere le migliaia di nanometri. Quest'ultima tipologia di nanofiller si presta ad essere convenientemente impiegata con matrici polimeriche. Gli ibridi a matrice polimerica realizzati utilizzando quest'ultima tipologia di nanofillers vengono identificati col nome di nanocompositi polimero-cristalli stratificati.

Questi materiali vengono ottenuti quasi esclusivamente promovendo una penetrazione del polimero (o del monomero da polimerizzare successivamente) nelle intercapedini tra gli strati costituenti il cristallite; tale procedimento viene definito intercalazione. Allo stato è disponibile un gran numero di fillers cristallini sia sintetici che naturali che si prestano, sotto specifiche condizioni, all'intercalazione di un polimero.

In tabella 2.1 vengono riportati alcuni esempi.

<i>Natura chimica</i>	<i>Esempi</i>
Elemento	Grafite
Ossidi di carbonio	Ossido di Grafite
Fosfati di metalli	Zr(HPO ₄)
Argille e silicati stratificati	Montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica, fluorohectorite, vermiculite, kaolinite, magadiite
Doppi idrossidi stratificati	M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · nH ₂ O; M=Mg, Zn

Tabella 2.1 Esempi di cristalli stratificati che si prestano all'intercalazione di un polimero

Tra i nanofillers riportati in tabella, le argille ed i silicati stratificati rivestono una posizione di rilievo e sono stati ampiamente studiati per due ordini di motivi: le materie prime argillose sono facilmente e largamente reperibili e la chimica dell'intercalazione del polimero in questi materiali è stata studiata ed approfondita per lungo tempo[10,11]. I nanocompositi polimero-silicati stratificati esibiscono, già a contenuti molto bassi di nanofillers (4-5% in peso), proprietà termiche, ottiche e

chimico-fisiche sensibilmente superiori rispetto al polimero puro o ai compositi convenzionali (con rinforzi micrometrici): presentano ad esempio maggiore resistenza meccanica, rigidità più elevata, permeabilità ai gas più bassa, maggiore resistenza al calore e minore infiammabilità. Inoltre come si spiegherà in dettaglio nel seguito, possono essere ottenuti con processi produttivi molto semplici (come l'estrusione o lo stampaggio ad iniezione) e a costi molto bassi.

Nella Tabella 2.2 sono riportati i costi delle argille organo-modificate e quelli degli altri nanofillers descritti nel presente paragrafo: come si può facilmente osservare, la carica con i silicati è considerevolmente più economica (e pertanto già allo stato eligibile di applicazioni industriali), rispetto alle altre tecnologie, che per i costi molto elevati che esibiscono restano per ora nel ramo della ricerca o delle applicazioni altamente high-tech.

<i>Filler</i>	<i>Costo (al 5/2003)</i>
<i>NanoClays</i>	\$3,5/lb
<i>Nanofibre di carbonio</i>	\$95/lb
<i>POSS[®]</i>	\$1000/lb
<i>MWNT</i>	\$3178/lb
<i>SWNT</i>	\$227000/lb

Tabella 2.2 Costi dei filler nanometrici disponibili commercialmente (tratta da SAMPE 2003, Symposium on Nanotechnologies and Nanomaterials)

2.3 Struttura dei silicati stratificati; silicati organo-modificati

I silicati stratificati comunemente impiegati nella realizzazione di nanocompositi appartengono alla famiglia strutturale dei 2:1 phyllosilicati. I costituenti principali dei phyllosilicati sono silice ed allumina. Essi presentano una struttura stratificata in cui ogni strato è a sua volta costituito da due tipi di strati differenti: strati tetraedrici di silice e strati ottaedrici di allumina. Una schematizzazione della struttura dei phyllosilicati è riportata in figura 1.2. Gli strati tetraedrici sono formati da gruppi SiO_4 legati a formare un network esagonale piano di unità ripetenti di composizione Si_4O_{10} . I secondi sono costituiti da due piani compatti di ossigeno o gruppi ossidrili tra i quali atomi di alluminio sono posizionati in coordinazione ottaedrica con ossigeni o gruppi ossidrili. Il cristallo di silicato è costituito da due strati di silice tetraedrica separati da uno strato ottaedrico di allumina in modo che gli ossigeni posti ai vertici dei tetraedri silicici siano condivisi con lo strato ottaedrico. I singoli cristalli-strati appena descritti hanno spessore di circa un nanometro e dimensioni laterali che possono variare da 300 angstrom a svariati micron, ovvero, sono caratterizzati da un fattore di forma molto elevato. Se le lacune ottaedrali del cristallo sono tutte occupate da alluminio, il silicato è inerte e prende il nome di PyroPhyllite. Molto comune è però in questi strutture il fenomeno della sostituzione isomorfa, che avviene tipicamente tramite la sostituzione di alluminio trivalente con magnesio o ferro bivalenti; la sostituzione isomorfa conduce ad un cristallo caricato negativamente. L'eccesso di carica negativa viene compensata sulla superficie del cristallo da cationi aventi dimensioni troppo elevate per risiedere nell'interno del cristallo. Inoltre, in ambienti a pH basso, i bordi del cristallo sono caricati

positivamente, e compensati da anioni. Il risultato è un nano-wafer polionico, notevolmente carico elettricamente, unico tra le varie classi di minerali.

I cristalli-strati di argilla si organizzano a formare delle strutture (cristalliti) a sandwich (dette tattoidi), legandosi tra di loro con forze deboli tipo Van Der Waals e mantenendo un gap regolare che prende il nome di interstrato o galleria. I grani di argilla sono costituiti da agglomerati di tattoidi, e presentano dimensioni dell'ordine di circa 10 μm .

Dal momento che le forze che tengono uniti gli strati in una tattoide sono deboli, è facilmente realizzabile l'intercalazione di piccole molecole nelle gallerie[10].

I cristalli di argilla così descritti sono idrofili. Tuttavia i cationi idratati presenti sulla superficie cristallina (negli interstrati) possono essere sostituiti con surfactants[†] cationici come alchil-ammonio o alchil-fosfonio allo scopo di rendere i cristalli organofili. Le argille così modificate vengono dette organoargille e sono maggiormente compatibili coi polimeri organici, presentando un'energia all'interfaccia ribassata rispetto alle argille non modificate. Inoltre, a causa della conformazione a sandwich con cui si presenta una cristalline d'argilla, la maggior parte dei cationi che bilanciano la carica sarà disposta all'interno delle gallerie mentre solo una minima parte di essi sarà situata sulla superficie esterna. La sostituzione di cationi inorganici con cationi organici, essendo questi

[†] *Surfactant*: contrazione di *surface active agent* [surf(ace) act(ive) (age)nt]; tale termine indica una sostanza in grado di ridurre la tensione superficiale di un liquido così che esso possa schiumare oppure penetrare un solido. Nel contesto di un sistema polimero-silicati stratificati, i cationi organici (testa idrofila, coda organica) sono *surfactants* in quanto facilitano la penetrazione del polimero negli interstrati riducendo la tensione superficiale.

ultimi ben più voluminosi, porta dunque ad un incremento del gap interstratico, col risultato di facilitare ulteriormente la penetrazione del polimero o del monomero nelle gallerie.

I silicati stratificati maggiormente utilizzati sono montmorillonite, hectorite e saponite; la loro micro- e meso-struttura, precedentemente descritta, è mostrata nelle figure 2.2 e 2.3, e le rispettive formule chimiche sono riportate in tabella 2.3. Tali argille sono caratterizzate da una moderata carica negativa disposta, come si è detto, sulla superficie degli strati costituenti la cristallite. La quantità di carica superficiale presente sugli strati delle argille viene definita capacità di scambio cationico (Cation Exchange Capacity, CEC) ed espressa in meq/100g).

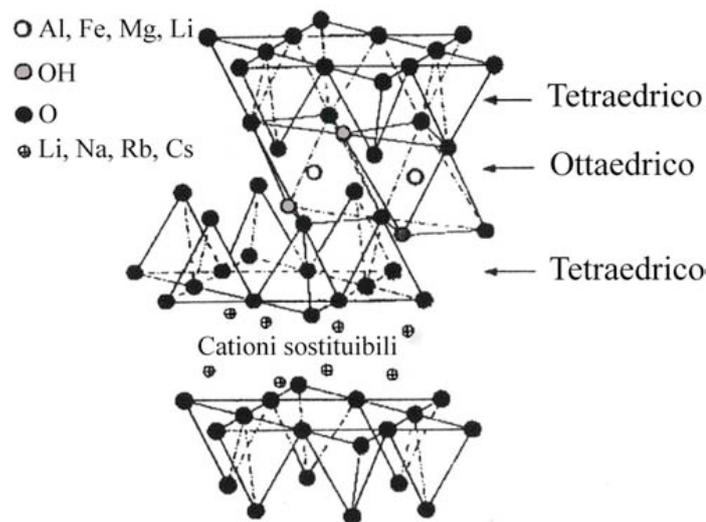


Figura 2.2 Struttura dei silicati stratificati

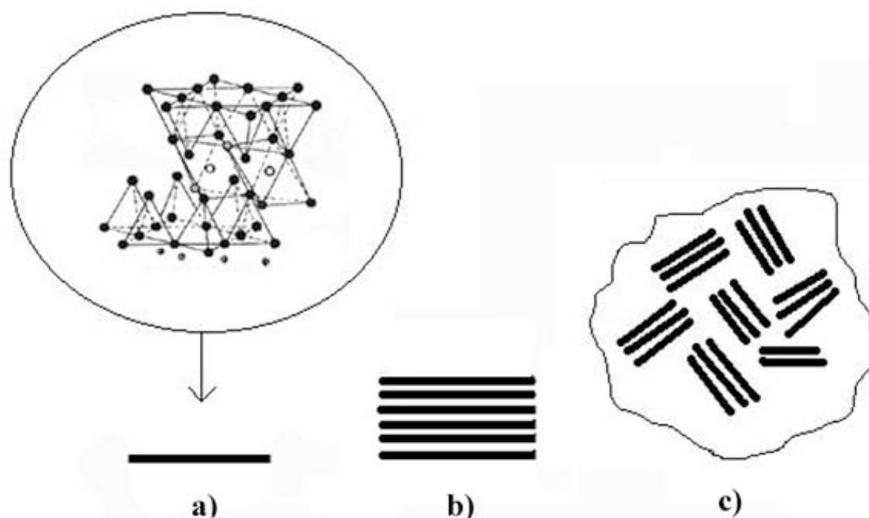


Figura 2.3 a) cristallo-strato; b) cristallite dalla struttura a sandwich (tattoide) c) grano d'argilla

Nella realtà, tale carica non è uniforme in una cristallite, potendo variare da strato a strato, per cui la CEC è intesa come valore mediato sull'intera cristallite.

Silicato	Formula generale
Montmorillonite	$M_x(Al^{4-x}Mg^x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x(Mg^{6-x}Li^x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al^x)O_{20}(OH)_4$

Tabella 2.3 Formule chimiche dei silicati comunemente impiegati nella realizzazione di nanocompositi

Dal momento che la carica negativa è situata superficialmente in ogni strato, il gruppo cationico (o testa) della molecola di surfactant si dispone sulla superficie in corrispondenza della carica, lasciando dietro di sé la propria coda organica. Ad una data temperatura sono possibili diverse disposizioni degli ioni alchilammonio a seconda della capacità di scambio cationico dell'argilla e dell'estensione della coda organica degli ioni alchilammonio. In generale maggiore è la lunghezza di catena degli ioni alchilammonio e più elevata è la CEC dell'argilla, maggiore sarà l'incremento del gap interstratico nella cristallite. Tutto questo è

senz'altro prevedibile dal momento che entrambi i parametri summenzionati contribuiscono ad aumentare il volume occupato nelle gallerie dai surfactants.

Secondo un'analisi effettuata con l'ausilio di diffrazione ai raggi X (XRD), le catene possono disporsi parallelamente allo strato di silicato formando un unico o un doppio strato, oppure, a seconda della densità di carica e della lunghezza di catena, dipartirsi dalla superficie formando un'unica o anche una doppia disposizione di tipo paraffinico, come mostrato in Figura 2.4. Una descrizione più accurata della disposizione degli ioni alchilammonio, basata su esperimenti FTIR, è stata proposta da Vaia et Al.[12] monitorando gli shift di frequenza delle vibrazioni assiali e flessionali dei CH₂ asimmetrici, costoro hanno verificato che le catene possono trovarsi in stati caratterizzati da diversi livelli di ordine. In generale, al diminuire della densità di carica e della lunghezza di catena (o all'aumentare della temperatura) le catene adottano una struttura disordinata del tipo dei liquidi. Quando invece l'area superficiale disponibile per molecola scende in un certo range le catene non sono completamente disordinate ma mantengono un certo ordine orientazionale simile a quello riscontrato nello stato liquido cristallino. Tale interpretazione è stata di recente confermata da simulazioni molecolari dinamiche[13].

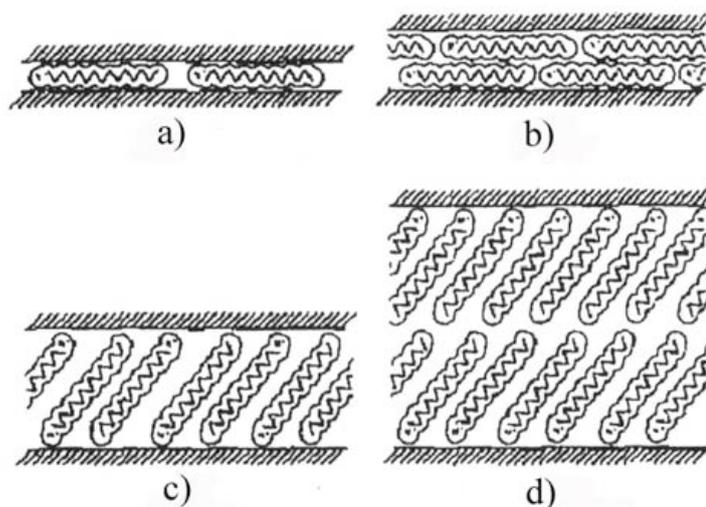


Figura 2.4 Possibili disposizioni dei cationi organici negli interstrati: (a) singolo strato laterale; (b) doppio strato laterale; (c) singolo strato di tipo paraffinico; (d) doppio strato di tipo paraffinico (tratta da [8]).

2.4 Struttura dei nanocompositi

E' possibile ottenere tre tipologie differenti di compositi polimero-silicati stratificati a seconda del livello di affinità tra polimero ed argilla (tipo di silicato, cationi organici e matrice polimerica) e del metodo di preparazione (più o meno efficiente ai fini di una dispersione nanometrica). Le tre tipologie possibili di composito sono schematizzate in figura 2.5.

Quando il polimero non è in grado di penetrare tra gli strati del silicato si ottiene un composito a fasi separate caratterizzato da proprietà simili a quelle dei microcompositi tradizionali. Materiali di questo tipo non rientrano nella categoria di nanocompositi e non verranno pertanto considerati in questa trattazione.

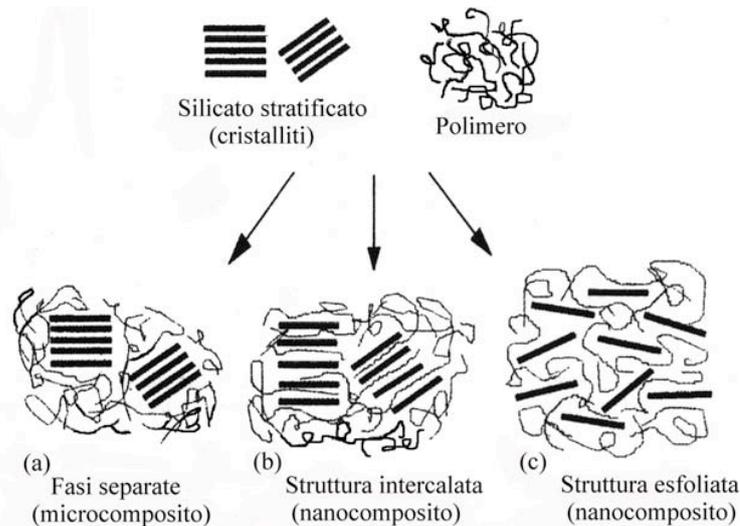


Figura 2.5 Illustrazione schematica delle diverse tipologie di compositi ottenibili con matrice polimerica e silicati stratificati (tratta da [8]).

Se le catene polimeriche riescono a penetrare nelle gallerie senza alterare la disposizione ordinata degli strati nella cristallite e in modo che l'ampiezza del gap interstratico (che aumenta per effetto dell'intercalazione) non superi un valore pari al doppio della lunghezza di catena dei surfactants presenti sulla superficie degli strati, si ottiene un nanocomposito a struttura intercalata caratterizzato da una distribuzione altamente non uniforme dei nanorinforzi.

Quando gli strati di silicato sono completamente ed uniformemente dispersi nella matrice polimerica si parla di nanocompositi a struttura esfoliata (o delaminata). La struttura esfoliata in un nanocomposito è, tra le due, quella che garantisce il più cospicuo miglioramento delle proprietà della matrice. La dispersione completa dei nano-wafer di argilla consente di sfruttare al meglio l'intero numero di elementi rinforzanti disponibili per sostenere un carico applicato o per deviare il percorso di avanzamento di una cricca. L'accoppiamento tra l'elevatissima area superficiale dell'argilla ($\sim 760 \text{ m}^2/\text{g}$) e la matrice polimerica favorisce la trasmissione degli sforzi alla fase di rinforzo, portando ad un notevole miglioramento di resistenza a trazione e

tenacità. Inoltre, essendo i nano-wafers impermeabili, impongono ad un agente permeante un percorso tortuoso per la penetrazione del nanocomposito. Le migliori proprietà di barriera, la resistenza chimica, l'infiammabilità più bassa esibite dai nanocompositi a struttura esfoliata dipendono direttamente dalla maggiore tortuosità dei percorsi di diffusione nel nanocomposito.

I nanocompositi di tipo esfoliato si distinguono poi in nanocompositi a struttura esfoliata ordinata e nanocompositi a struttura esfoliata disordinata: nel primo caso i nanowafers sono disposti in gruppi aventi orientazione comune, nel secondo caso l'orientamento dei nano-wafers è completamente random. Allo scopo di caratterizzare morfologicamente in maniera dettagliata le strutture intercalate ed esfoliate vengono impiegate diverse tecniche, tra cui la XRD e la TEM.

La XRD può essere utilizzata per individuare e caratterizzare strutture intercalate. Come si è detto, in questa tipologia di nanocompositi, la struttura ripetitiva multistrato dei fillers è ben conservata, consentendo pertanto valutazioni della distanza interstratica. L'intercalazione delle catene polimeriche provoca un incremento del gap interstratico nelle organo-argille impiegate, portando ad uno spostamento del picco di diffrazione verso valori di angoli più bassi (gli angoli di diffrazione e le distanze interstratiche sono correlati dalla nota legge di Bragg $\lambda = 2d\sin\theta$ in cui λ rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d la distanza tra due piani di diffrazione, e θ è l'angolo di diffrazione misurato).

In caso di struttura esfoliata, la XRD non fornisce risultati utili alla caratterizzazione morfologica: la spaziatura tra singoli strati in una dispersione di questo tipo eccede i 10nm, e non è più presente un ordine nella disposizione degli strati, per cui il diffrattogramma non mostrerà più alcun picco. In tal caso può essere impiegata la microscopia

elettronica a trasmissione. Al di là delle ben definite strutture intercalate e esfoliate possono esistere strutture intermedie che presentano sia zone a struttura intercalata che zone a struttura esfoliata. In tali casi, un'analisi mediante XRD mostra un allargamento dei picchi di diffrazione, ed è necessario ricorrere alla microscopia elettronica a trasmissione per una valutazione dell'intera struttura.

2.5 Metodi di preparazione dei nanocompositi

Sono stati considerate e studiate diverse metodologie di preparazione di nanocompositi polimero-silicati stratificati. Esse possono essere suddivise in 4 processi principali [14]: l'intercalazione da solvente, la polimerizzazione intercalativa in situ, la template synthesis e l'intercalazione diretta da polimero fuso. Di seguito si dà di ognuno di essi una breve descrizione.

2.5.1 Intercalazione da solvente

Nell'intercalazione da solvente i silicati stratificati vengono preventivamente esfoliati in singoli strati utilizzando un solvente nel quale il polimero (o il monomero precursore nel caso di polimeri insolubili) sia solubile. Tali silicati infatti possono essere facilmente dispersi in un opportuno solvente a causa della relativa debolezza delle forze che legano i singoli strati in un cristallite. Il polimero immerso nel medesimo solvente adsorbe sugli strati delaminati e quando il solvente viene eliminato per evaporazione (o quando la miscela precipita) gli strati si legano nuovamente tra loro, trattenendo il polimero e formando, nel migliore dei casi, una struttura ordinata multistrato. Questa tecnica è stata largamente impiegata per la realizzazione di nanocompositi

intercalati con polimeri solubili in acqua come polivinilalcol (PVOH)[15,16], polietilene ossido (PEO)[16], polyvinilpirrolidone (PVPyr)[17]. Nel caso di matrici PVPyr e PEO, quando la soluzione polimerica acquosa viene aggiunta alla dispersione di montmorillonite sodica interamente delaminata, le interazioni forti che esistono tra le macromolecole idrosolubili e gli strati di silicato determinano in alcuni casi una riaggregazione degli strati, e dunque ad una dispersione non ottimale su scala nanometrica, mentre nel caso di PVOH gli strati mantengono una distribuzione di tipo colloidale, e, a seguito di lento e lieve essiccamento, restano distribuiti uniformemente nella matrice polimerica dando origine ad un nanocomposito.

La tecnica di intercalazione da solvente può essere anche convenientemente impiegata con solventi organici. Nanocompositi a matrice di PEO[18], Polilattide (PLA)[19] e policaprolattone (PCL)[20] sono stati preparati con successo utilizzando dispersione in solventi organici. Anche matrici di HDPE[21] sono state utilizzate per la realizzazione di nanocompositi con la medesima tecnica, ma in quel caso è stato riscontrato nel prodotto ottenuto un livello di esfoliazione contenuto, a fronte di una larga parte di silicato presente nella matrice in forma riaggregata. Come si è sopra accennato la tecnica dell'intercalazione da solvente è stata anche impiegata a partire dal monomero precursore nei casi di polimero insolubile in solvente, e non fondibile. I ricercatori del Toyota Research Group sono stati i primi a realizzare mediante tale tecnica nanocompositi a matrice polimmidica (PI)[22].

L'intercalazione da solvente consente altresì la preparazione di nanocompositi attraverso polimerizzazione in emulsione: in tal caso i silicati stratificati sono dispersi nella fase acquosa. Ibridi a base di polimetilmetacrilato (PMMA) sono stati preparati con questo metodo[23].

2.5.2 Polimerizzazione intercalativa in situ

La Polimerizzazione intercalativa in situ prevede l'inserimento del monomero liquido (o in soluzione) tra gli strati di silicato, in modo che la polimerizzazione avvenga direttamente nelle gallerie. La polimerizzazione può essere iniziata mediante somministrazione di calore, mediante irraggiamento, mediante la diffusione di un opportuno iniziatore o mediante l'utilizzo di un iniziatore organico o un catalizzatore fissato negli interstrati per scambio cationico prima che avvenga l'intercalazione del monomero.

Lo studio di reazioni di polimerizzazione interlamellare, negli interstrati di silicati stratificati, è cominciato negli anni 60 e 70[24,25] ma è stato col lavoro del Centro ricerche Toyota sul Nylon 6[26] che esso è stato per la prima volta applicato alla realizzazione di nanocompositi. La polimerizzazione in situ può essere impiegata sia con matrici termoplastiche che termoindurenti. Esempi di matrici processate con questa tecnica riportate in letteratura includono Nylon 6[26], Nylon 12[27], PCL[28], polistirene (PS)[29], poliolefine (PE)[30], poliesteri (PET)[31].

2.5.3 Template synthesis

Template synthesis: In questa tecnica il polimero aiuta la nucleazione e la crescita dei cristalli inorganici e rimane intrappolato negli strati man mano che essi crescono. Utilizzata prevalentemente nella preparazione di nanocompositi basati su idrossidi a doppio strato[32], è poco impiegata nel caso di silicati stratificati.

2.5.4 Intercalazione diretta da fuso

In questa tecnica, utilizzabile unicamente con matrici termoplastiche, il silicato viene mischiato al polimero fuso. In queste condizioni e se le superfici degli strati sono sufficientemente compatibili col polimero impiegato, le catene polimeriche possono “strisciare” negli interstrati e formare una struttura intercalata oppure una struttura esfoliata. Questa tecnica non richiede l’uso di solventi, risultando pertanto biosostenibile, e si presta ad essere effettuata all’interno di dispositivi di mixing a shear, come l’estrusore bivate. L’intercalazione da polimero fuso riveste particolare importanza, per i notevoli vantaggi che essa assicura rispetto alle altre tecniche summenzionate. Di essa si parlerà in maggiore dettaglio nel capitolo seguente di questa trattazione.

2.6 Proprietà dei nanocompositi

2.6.1 Proprietà meccaniche

I nanocompositi polimero-silicati stratificati esibiscono proprietà meccaniche considerevolmente superiori rispetto alla matrice pura già a basse concentrazioni di nano-filler (3wt%). Ibridi esfoliati a matrice Nylon6 preparati con metodo in situ utilizzando 5wt% di montmorillonite organo-modificata hanno mostrato rigidità tensionale doppia rispetto alla matrice pura e ad un microcomposito di pari composizione³¹. Prove effettuate su ibridi a base di Ny6 contenenti montmorillonite e ibridi processati con saponite (silicato caratterizzato da dimensione laterale del singolo strato inferiore rispetto alla montmorillonite) hanno evidenziato per questi ultimi, a parità di concentrazione di filler, incrementi meno marcati di modulo^[33]. Ciò ha consentito di relazionare l’effetto di irrigidimento del materiale direttamente alla lunghezza media degli strati,

e, pertanto, al fattore di forma, oltre che al livello di esfoliazione e dispersione su scala nanometrica dei singoli strati.

In contrasto con quanto sopra detto, in presenza di strutture intercalate (senza apprezzabile esfoliazione dei singoli strati), come ad esempio per ibridi a matrice PMMA[23] o PS[34] ottenuti per polimerizzazione in emulsione, l'incremento di modulo di Young è relativamente contenuto (per PMMA contenente 10wt% di montmorillonite si ha, rispetto alla matrice pura, una variazione di meno del 10%). A differenza del modulo di Young, lo sforzo a rottura di nanocompositi a matrice termoplastica può evolvere in maniera differente rispetto alla matrice pura a seconda della natura delle interazioni tra matrice e filler. In alcuni casi, come per Nylon6 o PMMA, vengono riscontrati incrementi sensibili, dell'ordine del 50% per contenuti di filler pari a 5wt%[23,35]. L'aumento di sforzo a rottura può essere in tal caso spiegato con la presenza di interazioni polari (ed anche ioniche nel caso del Nylon 6) tra il polimero e gli strati di silicato. In altri casi, come per PP[8], non si riscontrano incrementi sensibili di sforzo a rottura, il che può essere motivato con la mancanza di adesione interfacciale tra il polimero apolare e gli strati di silicato polari. Nel caso del PS[8], è stata invece riscontrata una consistente diminuzione di resistenza che diviene più marcata al crescere del contenuto in peso di silicato. Tale comportamento è stato spiegato col fatto che all'interfaccia PS-Filler esistono solo deboli interazioni, al contrario di quanto accade con le matrici precedentemente elencate.

L'effetto di silicati stratificati sull'elongazione a rottura non è stato studiato in maniera diffusa[8]. Nel caso di matrici termoplastiche, come PMMA e PS o PP intercalato-esfoliato, l'allungamento a rottura subisce una diminuzione. In particolare, per il PP tale diminuzione si presenta drastica, passando dal 150% e 105% per PP puro e per un

microcomposito non intercalato al 7wt% di clay, al 7% nel caso di un nanocomposito al 5wt% di silicato.

2.6.2 Stabilità termica e resistenza alla fiamma

Come già accennato nei paragrafi precedenti, le cariche nanometriche di silicato migliorano consistentemente la stabilità termica della matrice in cui sono miscelate. Lavori effettuati su nanocompositi intercalati a matrice di PMMA[36] evidenziano un punto di onset della reazione di degradazione superiore di circa 50°C rispetto alla matrice pura (misure effettuata in TGA con atmosfera inerte). Incrementi ancora più consistenti sono stati rilevati da Giannelis et al.[37] su ibridi a base di PolyDimethylsiloxano (PDMS), in cui la stabilizzazione è quantificata con un aumento di 140°C al 50% di perdita di peso (misurato in TGA in azoto) rispetto alla matrice pura. Gli autori attribuiscono l'incremento di stabilità termica all'impedimento alla diffusione dei prodotti volatili di decomposizione, diretta conseguenza della diminuzione di permeabilità nei nanocompositi rispetto alla matrice pura (cfr. paragrafo seguente).

L'effetto di ritardo di fiamma dei nanofillers sulla matrice polimerica è stato studiato in dettaglio da Gilman[38]. Il metodo scelto per la valutazione dei principali parametri che regolano il comportamento di ritardo di fiamma in un materiale (velocità di rilascio del calore, picco di velocità di rilascio, calore di combustione) è la calorimetria a cono. In un esperimento di questo tipo il campione viene sottoposto ad un flusso termico fissato e la velocità di rilascio di calore (Heat Release Rate, HRR) assieme alla velocità di perdita di massa vengono registrate nel tempo. L'efficienza di un ritardante di fiamma è valutata direttamente dalla riduzione del picco di HRR che è in grado di assicurare al materiale. Uno studio di questo tipo è stato effettuato su Nylon 6 puro e su di un

nanocomposito esfoliato contenente il 5wt% di montmorillonite, riscontrando una diminuzione del 63% nel picco di HRR. Esperimenti analoghi, con risultati simili, sono stati condotti su ibridi a matrice Nylon 12, PMMA, PS e PP[8]. Studi successivi[8] hanno poi identificato l'origine dell'effetto di ritardo di fiamma sui nanocompositi nella formazione di strati di char ottenuti dal collasso delle strutture esfoliate ed intercalate. Tale struttura multistratificata agisce da isolante e da barriera per il trasporto di massa, rallentando l'allontanamento dei prodotti volatili di decomposizione.

2.6.3 Proprietà barriera

Particelle cristalline ad elevato fattore di forma come gli strati di argilla impiegati nei nanocompositi PSS incrementano le proprietà di barriera della matrice polimerica aumentando la tortuosità del percorso diffusivo. I cristalli risultano infatti impermeabili ed ostruiscono pertanto il passaggio dei gas nel corso della diffusione nella matrice polimerica. Incrementi di proprietà barriera alla CO₂ ed al vapore acqueo per ibridi a matrice polimidica ed a matrice PCL sono riportati in letteratura[8]. Analogamente, per nanocompositi a matrice Nylon 6 è riportata una permeabilità all'ossigeno dimezzata rispetto alla matrice pura[8].

Il miglioramento può essere in prima approssimazione descritto col modello di Neilson[9]. In tale modello, l'incremento di proprietà di barriera è funzione della frazione in volume Φ di particelle e del loro aspect-ratio α (particelle con α più elevato assicurano un maggiore incremento) secondo la seguente equazione:

$$P_{nanocomposite} = \frac{(1-\phi)P_{matrix}}{1 + \alpha \cdot \frac{\phi}{2}}$$

in cui $P_{nanocomposite}$ rappresenta la permeabilità del nanocomposito e P_{matrix} quella del polimero puro. I miglioramenti di proprietà barriera rendono i nanocompositi particolarmente promettenti per applicazioni di packaging, per le quali esistono già prodotti commerciali.

2.7 Applicazioni industriali di nanocompositi

PSS

I nanocompositi PSS si presentano come una promettente classe di materiali per svariate applicazioni di attuale pertinenza di polimeri ingegneristici. Inoltre, per le loro proprietà superiori, tali materiali si prestano a sostituire i metalli ed i microcompositi tradizionali in specifici settori di notevole importanza strategica e tecnologica.

L'area industriale che vede il maggior numero di esistenti e potenziali applicazioni di nanocompositi PSS è il settore automobilistico. L'impiego dei nanocompositi in parti e sistemi di un veicolo può potenzialmente portare ad incrementi produttivi, favorire il riciclaggio e ridurre i costi. In particolare, l'utilizzo di tali materiali in parti strutturali non critiche, quali scudi e calandra, griglie di aerazione, serbatoi, bocchettone del carburante, coperchio cinghia di distribuzione, coperchio punterie, e alloggiamenti può portare ad un notevole risparmio in peso di materiale rispetto ai polimeri con un elevato contenuto di carica micrometrica, e, laddove la sostituzione sia operabile, all'acciaio.

L'altro settore che, tra i tanti, può essere identificato come particolarmente denso di possibili applicazioni di nanocompositi PSS è quello del packaging alimentare: grazie alle proprietà barriera ed alla

rigidezza a trazione superiori, film nanocompositi possono essere impiegati nella realizzazione di imballaggi alimentari più sottili e trasparenti, nonché riciclabili e più semplici da lavorare rispetto ai tri-strato polimerici attualmente impiegati.

Le due macro-aree sopra indicate rappresentano una piccola parte dei campi industriali in cui è possibile identificare applicazioni potenziali di nanocompositi PSS, tra i quali è possibile ascrivere anche l'industria delle costruzioni, dei ricoprimenti e delle vernici, della componentistica elettrica ed elettronica. Inoltre i materiali nanocompositi si prestano, per le loro uniche combinazioni di proprietà ottiche, meccaniche, elettriche e di barriera, ad essere impiegati in campi applicativi per i quali l'utilizzo di polimeri convenzionali non risulta applicabile. Esempi significativi sono rappresentati da diverse applicazioni spaziali caratterizzati da condizioni ambientali particolarmente stringenti ed onerose per i materiali costituenti.

Nondimeno, ad oggi un numero limitato di prodotti commerciali basati su questi materiali ha visto l'immissione sul mercato. Il principale ostacolo alla diffusione massiva dei nanocompositi PSS è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà per questi materiali. La ricerca mirata all'ottimizzazione dei parametri di processo, che possano portare ad una nanostruttura uniforme, a proprietà medie riproducibili, ed attuabili su elevati volumi produttivi è ancora in corso.

Tra i prodotti immessi sul mercato è possibile menzionare il Durethan® LPDU 601 della Bayer, un film polimerico per il packaging alimentare basato su di un nanocomposito esfoliato a matrice di Nylon 6 con proprietà barriera superiori (velocità di permeazione dell'ossigeno dimezzata rispetto al puro Nylon 6), migliore trasparenza e lucentezza e modulo elastico a trazione. General Motors, Toyota e Mitsubishi sono tre

delle grandi compagnie automobilistiche attive nell'ambito della ricerca sui nanocompositi. Ognuna di esse ha già adottato nanocompositi a matrice termoplastica in parti minori di autovetture e per coperture di testate. Kabelwerk Eupen ha commercializzato cavi elettrici aventi ricoprimento in nanocomposito a base di ATH e di montmorillonite, materiale caratterizzato da superiori capacità di resistenza alla fiamma. La Fosten Corp. ha invece immesso sul mercato tubi per applicazioni biomediche con rigidità superiore in nanocomposito a matrice di Nylon 12. I nanocompositi sono anche stati proposti sul mercato come materie prime: prodotti basati sul Nylon 6 sono stati commercializzati da RTP Company e da Unitika, per applicazioni di plastic moulding. Altri prodotti racchiudono nanocompositi a matrice di Nylon, per la produzione di film ad alte proprietà barriera, dalla Honeywell, e dalla Ube, PE per film dalla UPR.

Capitolo 3

Melt compounding

I nanocompositi PSS possono essere realizzati mediante diverse tecniche, distinguibili sostanzialmente tra quelle che coinvolgono una polimerizzazione *in situ*, quelle che prevedono un'intercalazione mediata da solventi, e quelle attuate mediante un'intercalazione diretta nel silicato del polimero allo stato fuso in dispositivi di miscelazione a *shear*. L'ultima categoria racchiude i processi definiti *melt compounding*, i più vicini alle tradizionali tecnologie dei *filler* nell'ambito dei compositi polimerici.

In questa sezione è riportata una descrizione delle tecniche in questione. Ad introduzione del capitolo si pone un paragrafo contenente cenni sulla termodinamica dell'intercalazione di catene polimeriche in interstrati inorganici funzionalizzati, in condizioni di riposo, ovvero non in presenza di *shear*. Per quanto non applicabile al caso del processo in un dispositivo a *shear*, tale teoria risulta comunque di utilità per una comprensione del peso che l'affinità polimero argilla può avere sulla efficacia dell'intercalazione.

Nei paragrafi successivi viene invece esaminato il processo di *melt compounding*: i diversi parametri che pesano sull'ottenimento di un

prodotto finale dalle caratteristiche valide saranno esaminati in dettaglio, mediante un'analisi della letteratura disponibile sull'argomento.

3.1 Cenni di termodinamica del processo di intercalazione

L'intercalazione diretta da polimero fuso è stata studiata all'inizio degli anni 90 da Giannelis et al.[39]. In quello studio è stato mostrato per la prima volta che l'intercalazione di catene polimeriche negli interstrati di argille organomodificate può avvenire spontaneamente riscaldando la miscela di polimero e polvere di silicato al di sopra della temperatura di transizione vetrosa o di fusione del polimero (il fenomeno è schematizzato in figura 3.1). Una volta raggiunta sufficiente mobilità, ed in presenza di un adeguato livello di affinità tra polimero ed organo-argilla, le catene polimeriche diffondono negli interstrati. La struttura d'equilibrio risulta dipendente dalla natura del polimero (polare o apolare), dalla capacità di scambio cationico del silicato, e dalla struttura e lunghezza di catena del *surfactant* cationico impiegato. Nel medesimo lavoro viene evidenziato che la struttura all'equilibrio dell'ibrido ottenuto è indipendente dal peso molecolare del polimero (cosa che, come si dirà nel seguito, non si verifica nel *melt compounding* in uno *shear device*).

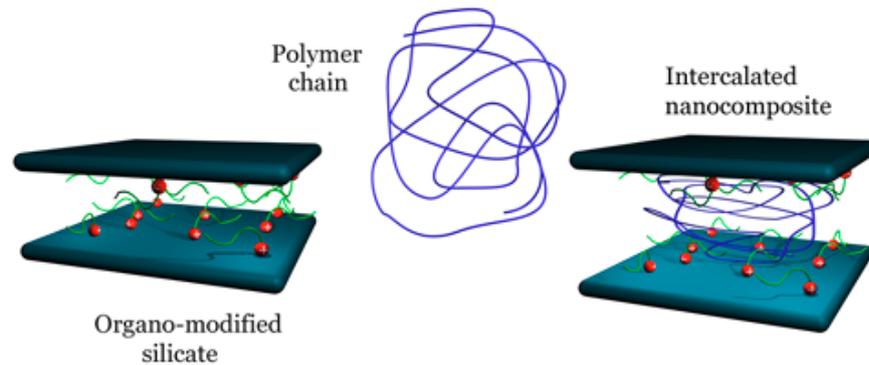


Figura 3.1 Schematizzazione del processo di intercalazione diretta da polimero fuso.

Vaia e Giannelis[40] hanno poi proposto una teoria reticolare basata sull'ipotesi di campo medio per lo studio della termodinamica soggiacente al processo. Nel modello in questione, l'esito dell'intercalazione è regolato dall'interazione di concomitanti fattori entropici ed entalpici: sebbene la penetrazione del polimero negli interstrati comporti una riduzione dell'entropia globale delle catene macromolecolari, tale riduzione può essere compensata dall'incremento di libertà configurazionale delle catene organiche dei *surfactants* legati alla superficie degli strati man mano che gli strati si allontanano separandosi nel corso dell'intercalazione. La figura 3.2 mostra gli andamenti di entropia del polimero, del modificante organico, e dell'intero sistema al variare dell'altezza del gap interstratico. Piccoli incrementi del gap interstratico, come quelli risultanti dall'intercalazione, non influenzano significativamente l'entropia totale del sistema. Per questo motivo il processo può dirsi regolato dalle variazioni dell'entalpia totale, che viene considerata costituita da due componenti: entalpia dovuta ad interazioni apolari, generalmente sfavorevole, derivante dalle interazioni tra il polimero e le catene apolari dei *surfactants* ed entalpia dovuta ad interazioni polari, originatesi tra le superfici polari degli strati di silicato e le catene polimeriche.

La figura 3.3 (tratta da [40]) mostra la variazione di energia libera per unità di superficie ($h\Delta f/V$) in funzione dell'altezza della galleria ($h - h_0$) a 423K in corrispondenza di diverse $\epsilon_{sp,sa}$. La notazione $\epsilon_{sp,sa}$ sta per ϵ_{sp} - ϵ_{sa} , in cui:

- ϵ_{sp} (s = silicato; p = polimero) rappresenta l'energia di interazione per area di siti di contatto tra silicato e catene polimeriche

- ϵ_{sa} (s = silicato; a = modificante organico) rappresenta l'energia di interazione per area di siti di contatto tra silicato e modificante organico

Le energie ϵ_{sp} e ϵ_{sa} sono riferite alla situazione iniziale di interazioni s-s, p-p ed a-a. Nel modello, l'energia di interazione tra polimero e modificante organico ϵ_{ap} viene posto uguale a zero.

Le curve di energia libera ricavate come sopra detto vengono raggruppate in tre tipologie. Una prima tipologia racchiude i sistemi per i quali le curve sono positive per ogni valore di altezza delle gallerie (tipo I, $\epsilon_{sp,sa}=0$). In tali casi, l'intercalazione del polimero è sfavorevole, ovvero, il polimero ed il silicato organo-modificato sono immiscibili. La seconda tipologia racchiude le curve che mostrano un minimo (tipo IIa, $\epsilon_{sp,sa}=-4$) o più di un minimo (tipo IIb, $\epsilon_{sp,sa}=-8$), corrispondenti rispettivamente a strutture intercalate ben definite ed a strutture intercalate non ben individuate, che precedono la completa esfoliazione degli strati. Il terzo tipo di curve mostra un andamento decrescente con l'espansione del gap ($h-h_0$), il che indica che l'intercalazione del polimero e la completa separazione degli strati è favorita. Quest'ultima tipologia corrisponde alla completa miscibilità polimero-silicato, caratteristica dell'esfoliazione.

In un altro lavoro, di Balazs et al.[41,42], è stata considerata la teoria Self Consistent Field (SFC) per indagare i fattori che favoriscono la penetrazione del polimero negli interstrati di silicato. I risultati di tale lavoro riportano che un aumento della lunghezza di catena del

modificante organico migliora la separazione degli strati per mezzo della formazione di un interfase che consente al polimero di avere un più alto numero di gradi di libertà configurazionali. In presenza pertanto di modificante ad elevata lunghezza di catena strutture intercalate ed esfoliate possono essere ottenute anche in caso di interazioni blandamente sfavorevoli tra il polimero e la superficie degli strati.

Di contro, un incremento nella lunghezza delle catene polimeriche tende a rendere il sistema immiscibili. Tale lavoro riporta anche indicazioni sull'effetto della densità superficiale di modificante organico: nel caso in cui essa dovesse troppo elevata può rappresentare un impedimento alla formazione di strutture intercalate.

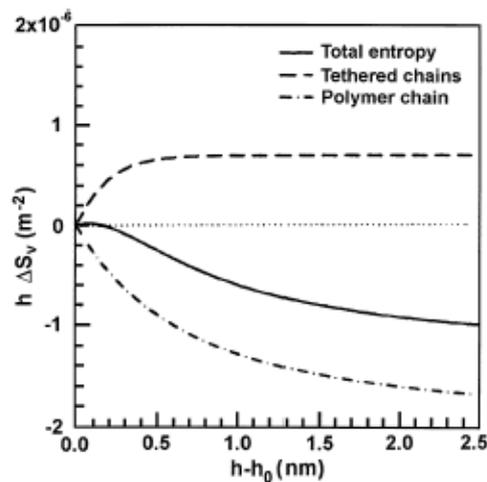


Figura 3.2 Variazione di entropia per unità di area in funzione della variazione di altezza della galleria per un polimero arbitrario ed un silicato modificato con un gruppo octadecilammonio, calcolata per il polimero (linea punteggiata), per le catene di modificante (tethered chains in figura) (linea tratteggiata, e per l'intero sistema (linea continua) (immagine tratta da [40])

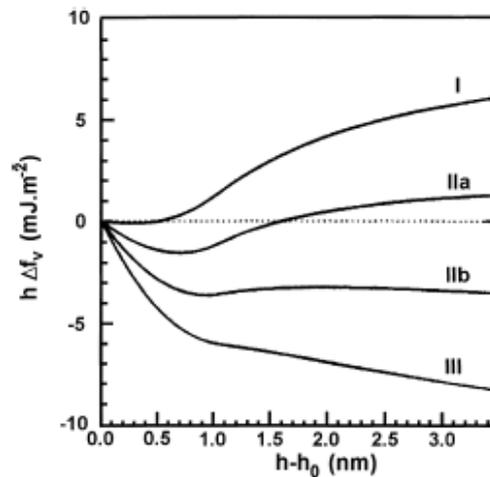


Figura 3.3 Variazione di energia libera per unità di area in funzione della variazione di altezza della galleria per un polimero arbitrario ed un silicato modificato con un gruppo octadecilammonio, calcolata per diversi valori della differenza delle energie di interazione tra il polimero ed il silicato, e tra silicato e modificante (immagine tratta da [40]).

Balazs et al.[42,43] hanno inoltre adattato al caso di particelle a disco il modello di Onsager sul comportamento all'equilibrio di bacchette rigide disperse in una matrice polimerica, allo scopo di modellare il comportamento macroscopico di fase del sistema polimero-argilla. Da questo nuovo modello è possibile calcolare i diagrammi di fase del composito polimero-silicato in funzione dei parametri di interazione di Flory-Huggins. Tali diagrammi consentono di identificare regioni di immiscibilità e di miscibilità, queste ultime a loro volta suddivise in disposizioni isotrope o nematiche (arrangiamenti relativamente ordinati). Secondo i risultati di tale studio, la miscibilità è negativamente influenzata da incrementi di lunghezza di catena del polimero. Per valori elevati di lunghezza di catena polimerica, il sistema polimero-argilla diviene immiscibili anche per valori negativi dei parametri di interazione. Il diagramma di fase risulta essere anche fortemente dipendente dal fattore di forma delle particelle disperse (inteso come il rapporto tra diametro e spessore delle particelle L/D), come mostrato in figura 3.4. Un

incremento del diametro delle particelle favorisce la comparsa di una fase nematica a basse frazioni volumetriche, vale a dire la formazione di strutture ordinate a bassa concentrazione di argilla.

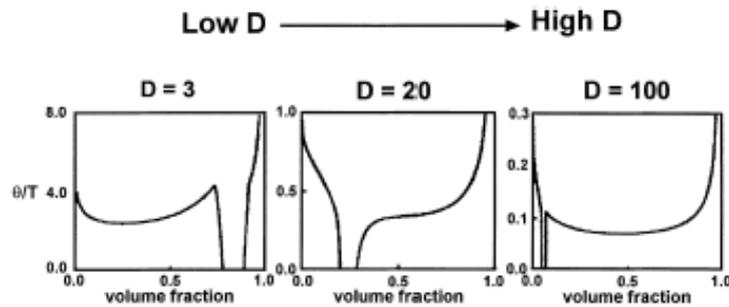


Figura 3.4 Diagrammi di fase di dischi dispersi in una matrice polimerica per diversi fattori di forma dei dischi (tratto da [43]).

3.2 Melt Compounding

Il processo di intercalazione diretta da polimero fuso può essere facilitato dal contributo di uno sforzo di shear all'interno di un dispositivo di miscelazione. È stato infatti mostrato che il livello di dispersione su scala nanometrica ottenuto processando polimero ed argilla organo-modificata in un estrusore è notevolmente superiore rispetto a quello ottenibile a riposo[44,45].

Allo stato, sono stati ottenuti nanocompositi utilizzando diversi tipi di *shear devices* (estrusore, miscelatore, ultrasonificatore). Come si spiegherà nel seguito, se i parametri di processo vengono scelti in maniera opportuna, l'effetto combinato dello shear e di una buona affinità tra polimero ed organo-argilla conduce ad ibridi PSS dalle proprietà paragonabili a quelli ottenuti mediante le più onerose e laboriose tecniche *in situ*, a fronte di sensibili vantaggi in produzione. Il *melt processing* è infatti biosostenibile, dal momento che non è richiesto

utilizzo di solventi; il meccanismo produttivo viene spostato a valle (I materiali di partenza sono polimero in granuli ed organo-argille disponibili in commercio), fornendo ai fabbricanti numerosi gradi di libertà al fine di ottenere le specifiche desiderate nel prodotto (es. scelta del polimero, delle nano-argille, livello di rinforzo, ecc.); allo stesso tempo, il *melt processing* minimizza i costi grazie alla sua compatibilità con processi già esistenti e consolidati nelle tecnologie dei polimeri.

Nondimeno, nonostante i notevoli recenti progressi nell'ingegneria dei nanocompositi, molte questioni di importanza capitale rimangono ancora lontane da una piena comprensione. Ulteriori studi sono richiesti per approfondire l'influenza della chimica del trattamento organico del silicato e dei parametri di processo sul livello di esfoliazione, sulle proprietà finali del prodotto e sulla riproducibilità ed uniformità di tali proprietà in una produzione di larga scala. I risultati sinora ottenuti nell'ambito del melt compounding mostrano che all'attuale livello di conoscenza non si può prescindere da estese indagini sperimentali mirate ad ogni singolo sistema polimero-argilla.

Una serie di risultati di carattere generale, come ad esempio la dinamica del processo ed il *trend* generale di influenza dei singoli parametri, possono comunque essere forniti. Essi saranno discussi nei paragrafi che seguono.

3.2.1 Meccanismo di esfoliazione nel Melt Compounding

La figura 3.5 illustra schematicamente il meccanismo di esfoliazione di cristalliti di silicato nel corso del *melt compounding* di nanocompositi, con particolare riferimento al ruolo assunto dallo shear nel corso del processo[46].

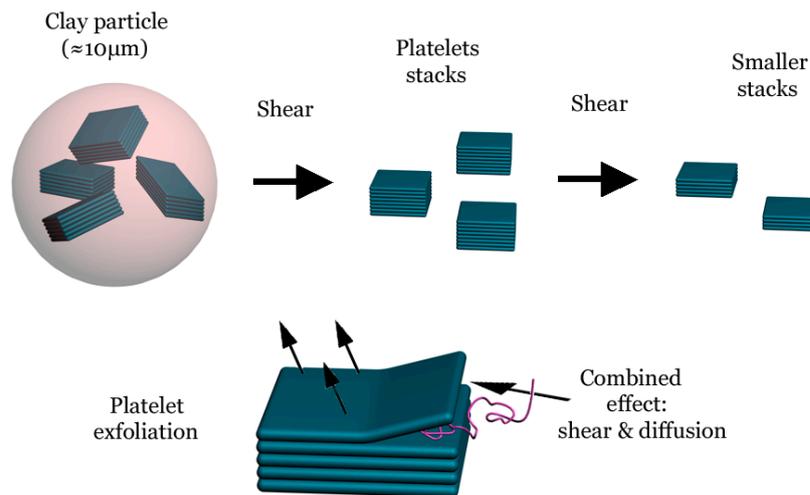


Figura 3.5 Meccanismo di esfoliazione “a step” degli strati di silicato nel corso del melt compounding di nanocompositi: 1) disgregazione del grano di argilla; 2) disgregazione della tattoide; 3) esfoliazione a mezzo di un peeling dei singoli strati

Inizialmente, lo sforzo porta alla disgregazione dei grani di organo-argilla, dando luogo ad una dispersione di tattoidi di strati di silicato. Più a valle nell’estrusore, il trasferimento di sforzo dal polimero fuso alle tattoidi di silicato fa sì che esse si separino in cristalliti di dimensioni più contenute.

Infine, i singoli strati vengono esfoliati per mezzo dell’effetto combinato di *shear* e diffusione delle catene polimeriche negli interstrati. Osservazioni effettuate con l’ausilio della microscopia hanno dimostrato che i singoli nano-wafers presentano una certa flessibilità. Pertanto, gli strati disposti in testa e sul fondo di una tattoide sono in grado di flettersi, rendendo più veloce il distacco dagli strati rimanenti. (cfr. fig. 3.5-3), nell’illustrazione gli strati di silicato sbalzati dalle catene polimeriche vengono rappresentati flessi verso l’alto). Il meccanismo di esfoliazione può essere dunque descritto come un *peeling* che si protrae strato dopo strato: la resistenza all’intercalazione che si deduce considerando semplicemente il confinamento di catene polimeriche

negli interstati di nanowafers rigidi si riduce drasticamente se si pensa invece ad un meccanismo di questo tipo.

Il passo finale del processo di esfoliazione avviene, come si è detto, nella forma *peeling* dei singoli strati da parte delle catene polimeriche. Tale processo richiede un certo tempo ed è inoltre necessario che la superficie degli strati sia sufficientemente compatibile alla matrice polimerica da consentire la diffusione spontanea delle macromolecole affinché esse possano “far leva” e sbalzare via gli strati uno ad uno (figura 3.5-3).

Evidentemente, più esteso è il processo di disgregazione delle tattoidi (che avviene nello stadio 2) in unità di dimensioni minori (ovvero contenenti un minor numero di strati) minore sarà il tempo richiesto per il peeling dei singoli strati nella fase finale (stadio 3) del processo. Essendo lo stadio 3 regolato essenzialmente dallo sforzo trasmesso alle tattoidi dalla matrice polimerica in flusso, il raggiungimento di un buon livello di esfoliazione dipende fortemente dalla viscosità della matrice polimerica: per un tempo di residenza in processo fissato, viscosità maggiore implica sforzo più elevato, che a sua volta si traduce in un maggior grado di esfoliazione.

E' opportuno rimarcare una volta di più che, secondo il modello appena presentato, il solo sforzo non è in grado di assicurare esfoliazione nel caso in cui l'organo-argilla non sia sufficientemente compatibile con la matrice polimerica; in assenza di diffusione del polimero nell'interstrato, l'ultimo *step* non può infatti avere luogo.

La schematizzazione del processo sopra esposta è stato validata da numerosi lavori sperimentali, volti anche puntualizzare, e, ove possibile quantificare, il ruolo assunto dalle condizioni di shear, dal tempo di

residenza, dal trattamento organico dell'argilla, dal peso molecolare e dalla viscosità della matrice polimerica[46,47,48].

3.2.2 Effetto del trattamento organico del silicato

L'evidenza sperimentale ha mostrato che, in assenza di buona affinità tra matrice polimerica e silicato, l'esfoliazione non può avere luogo qualunque sia il livello di shear realizzato in processo[46,47,48]. L'importanza del trattamento organico è stata altresì dimostrata: la modifica organica riduce le forze di coesione tra gli strati, così che l'intercalazione del polimero possa più facilmente avvenire nel corso del processo. Solo un numero limitato di matrici polimeriche possono intercalare in silicati naturali, e, in ogni caso, solo un basso livello di esfoliazione può essere ottenuto in questi casi.

In un lavoro di Paul et al.[48], è stato valutato l'effetto di diverse modifiche organiche, a parità di silicato (una montmorillonite sodica) e di condizioni di processo, sulla struttura e sulle proprietà di ibridi a matrice poliammidica. I risultati ottenuti hanno mostrato che la nano-struttura ottenuta, e le proprietà meccaniche degli ibridi sono fortemente influenzate dal tipo di modificante adottato.

Una valutazione simile è stata condotta da C. Wan et Al.[49], su ibridi a matrice di PVC. Anche in quel caso sensibili differenze sono state rilevate tra la morfologia e le proprietà meccaniche dei campioni contenenti montmorillonite sodica non-modificata e dei campioni contenenti due diverse montmorilloniti organo-modificate.

3.2.3 Effetto delle condizioni di processo

In una serie di studi[8,9,47] diversi *shear device* (*four roll mill*, miscelatore *batch*, estrusore) sono stati presi in esame allo scopo di definire la geometria di mixing e di flusso ottimale per il processo di esfoliazione. La tecnica rivelatasi più efficace è l'estrusione mediante estrusore a doppia vite, per via del livello di shear superiore che è possibile ottenere in questo dispositivo[9,47].

L'effetto del tempo di residenza in processo e della geometria delle viti in estrusione è stato diffusamente studiato da Paul et Al.[47] per sistemi a matrice di Nylon 6 processati utilizzando la medesima argilla organo-modificata, diverse lunghezze e geometrie di viti (diverso design, intermeshing e non intermeshing) e diversi estrusori bivate (co-rotante e contro-rotante).

L'incremento del tempo di residenza medio ha l'effetto di migliorare la delaminazione e dispersione nei sistemi esaminati. Il medesimo effetto viene accreditato al livello di shear, per il quale è possibile però individuare un valore ottimo, al di sopra del quale la dispersione subisce dei peggioramenti.

L'estrusore bivate non intermeshing ha portato nel lavoro sopraccitato al miglior livello di dispersione; viene altresì precisato che livelli di esfoliazione paragonabili possono essere ottenuti utilizzando estrusori intermeshing con viti ad alta miscelazione.

3.2.4 Effetto della viscosità della matrice polimerica

Nei paragrafi precedenti è stato messo in rilievo il notevole ruolo ricoperto dallo sforzo di shear trasmesso al silicato dalle catene polimeriche; tale sforzo è direttamente legato alla viscosità della matrice,

che assume pertanto un ruolo di primo piano nella definizione dei parametri di processo.

Il ruolo della viscosità della matrice è stato messo in evidenza in un lavoro recente[46], in cui Nylon 6 a 3 diversi pesi molecolari sono stati processati per melt compounding con la medesima argilla organomodificata a fissate condizioni di estrusione. Le analisi strutturali effettuate sui campioni ottenuti hanno mostrato una struttura mista per i campioni basati su matrice a più basso peso molecolare, con ampie regioni intercalate e *cluster* di strati, ed una struttura completamente esfoliata per i campioni a medio ed alto peso molecolare. L'incremento di esfoliazione è stato direttamente correlato alla più alta viscosità delle matrici ad alto peso molecolare, confermando pertanto la notevole influenza di tale parametro in processo.

3.2.5 Chimica e processo nel melt compounding

Le osservazioni contenute nei paragrafi precedenti possono essere riassunte in uno schema esemplificativo del processo di compounding, basato sulle relazioni tra la compatibilità del trattamento organico con la matrice polimerica e le condizioni di processo (Figura 3.6). Tale schema comprende i tre casi generali di: 1) buona compatibilità; 2) compatibilità marginale e 3) nessuna compatibilità tra resina ed argilla.

Nel primo caso il processo è regolato fondamentalmente dalla chimica, per cui in quasi tutte le condizioni di processo è possibile ottenere un buon livello di esfoliazione nel materiale.

Nel secondo caso, di compatibilità marginale, se le condizioni di processo vengono opportunamente regolate ed ottimizzate, è in ogni caso possibile ottenere un buon livello di esfoliazione.

Nell'ultimo caso, quello in cui non c'è alcuna compatibilità tra polimero ed argilla, il processo può essere ottimizzato per minimizzare le dimensioni delle tattoidi disperse, ma non è possibile ottenere esfoliazione del silicato. In quest'ultima categoria rientrano le poliolefine, per le quali non è possibile ottenere adeguata dispersione degli strati di silicato a causa del marcato carattere idrofobo della matrice polimerica, poco affine col silicato.

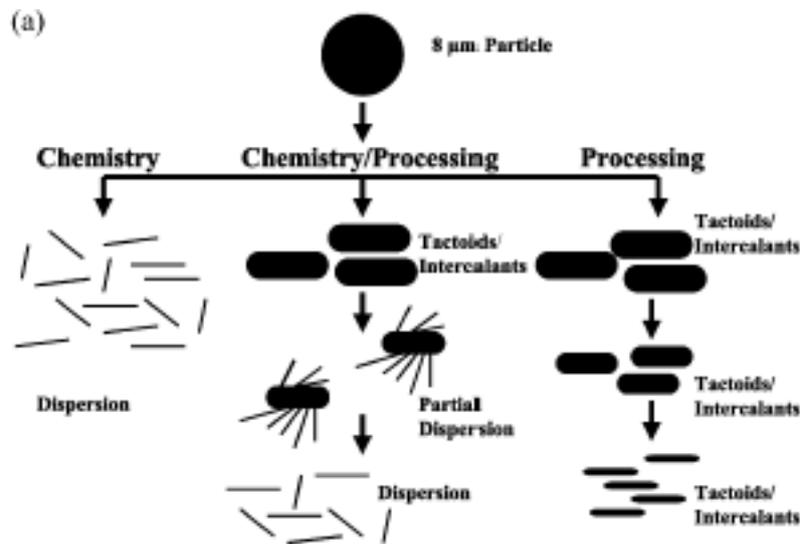


Figura 3.6 Ruolo della chimica e delle condizioni di processo nell'esfoliazione (figura tratta da

45)

In questi casi è necessario impiegare, in sede di processo, un opportuno compatibilizzante, tipicamente un oligomero con gruppi polari, avente due requisiti: 1) possedere un adeguato numero di gruppi funzionali polari così da riuscire ad intercalare tra gli strati di silicato e formare ponti idrogeno con gli ossigeni presenti sulla superficie degli strati; 2) essere miscibile nella matrice.

3.3 Melt compounding: stato dell'arte

La tecnica del melt compounding è stata sinora studiata ed applicata su numerose matrici polimeriche.

Il maggior numero di risultati ricade nella categoria delle poliammidi. Il Nylon 6 è stata infatti la prima matrice ad essere processata per melt compounding. Numerosi lavori sono presenti in letteratura[8,9,46,47,48] che evidenziano per i campioni ottenuti un buon livello di dispersione ed esfoliazione, e consistenti miglioramenti nelle proprietà meccaniche.

Nanocompositi intercalati ed esfoliati a matrice Nylon 11 e Nylon 12, caratterizzati da proprietà meccaniche sensibilmente superiori rispetto alla matrice pura sono altresì riportati in letteratura⁴⁸. Ibridi a matrice poliolefina (PP) sono stati ottenuti impiegando come compatibilizzanti diversi tipi di oligomeri PP modificati con anidride maleica[51]. La reologia di sistemi a matrice di Policarbonato, intercalati per melt blending a montmorillonite sodica e a montmorillonite modificata Cloisite 30B è stata presentata da K.M. Lee et Al.[52]. Rigidezza superiore e maggiore resistenza a impatto sono state rilevate su nanocompositi a matrice di polivinilcloruro contenenti diverse tipologie di argille organomodificate. Recentemente, la tecnica del melt-mixing è stata anche impiegata per la realizzazione di nanocompositi a matrice polistirenica, usando come compatibilizzante un copolimero Psoz[9].

Pochi esempi sono invece riportati in letteratura sulla preparazione di ibridi a matrice poliestere. Il primo tentativo di realizzare ibridi a matrice di PET per melt compounding è stato condotto da M. Maxfield et Al.[9], utilizzando una montmorillonite commerciale della Southern Clay Products, il Claytone APA. Un brevetto americano di Frisk et Al.[9] descrive invece l'intercalazione di PET in montmorillonite sodica

naturale. In entrambi i casi sopra riportati vengono forniti pochi dettagli sui risultati ottenuti. Matayabas et al.[9] hanno condotto un'indagine esaustiva sul melt blending del PET, riscontrando una marcata degradazione della matrice nel corso del processo, e rimarcando la complessità di tale problematica. Nanocompositi a matrice di PBT sono stati preparati da Xiucuo et al.[53], sebbene non vengano forniti, nel loro lavoro, dettagli su miglioramenti di proprietà della matrice.

Il principale ostacolo nel processo di tale sistemi può essere attribuito a fenomeni di degradazione della matrice polimerica, innescati da reazioni con i modificanti organici e con l'umidità adsorbita. La degradazione, che a luogo a temperature superiori ai 200°C, porta ad una consistente diminuzione del peso molecolare della matrice, che si traduce in un prodotto finale aventi proprietà più scarse rispetto alla matrice pura, anche a fronte di un certo livello di avvenuta intercalazione. Ad ulteriore conferma di ciò, è opportuno notare che i migliori risultati nel melt compounding di poliesteri sono stati sinora ottenuti con sistemi biodegradabili processabili a bassa temperatura. Poliesteri biodegradabili alifatiche (APES)[54] e PCL[55] sono state infatti processate con silicati per melt blending, ottenendo in entrambi i casi buoni risultati sulle proprietà termomeccaniche. Questi sistemi vengono processati a temperature basse, minimizzando pertanto la degradazione della matrice.

Capitolo 4

Reologia dei polimeri e nanocompositi

I polimeri possono essere considerati i fluidi complessi più studiati. Il loro ricco comportamento reologico è stato sinora oggetto di svariati teorie e testi, ed è troppo vasto per essere coperto in dettaglio in questo lavoro. Per questo motivo, nel seguito ci si limiterà a fornire una panoramica del carattere reologico generale dei polimeri. A completamento del capitolo viene riportata una breve overview della letteratura esistente sulla reologia di sistemi nanocompositi polimero-silicati stratificati.

4.1 Reologia di fusi polimerici

Il comportamento reologico tipico dei fusi polimerici verrà nel seguito descritto mediante un approccio fenomenologico, facendo cioè riferimento alla risposta dei fluidi in esame in condizioni di flusso non complesse.

4.1.1 Equazioni costitutive Comportamento Non-Newtoniano

L'*equazione costitutiva* è la relazione che descrive la risposta di un materiale quando ad esso è applicata una forzante. La relazione tra la forzante applicata e la risposta è direttamente correlata alla “costituzione” del materiale, ovvero alla sua struttura atomica e molecolare, da cui la denominazione “equazione costitutiva”.

La natura e l'entità della risposta sono determinate da forze interatomiche ed intermolecolari; allo stato, la conoscenza e le modalità con cui tali forze agiscono è incompleta, per cui non è possibile predire accuratamente la risposta macroscopica di una sostanza a partire da conoscenze sulla struttura molecolare. Per questo motivo le equazioni costitutive sono in larga parte empiriche.

Esempi di equazioni di equazioni costitutive *lineari* empiriche sono la legge di *Fourier* sulla conduzione termica, la legge di *Fick* sulla diffusione di massa e, in ambito reologico, la *legge di Newton* sulla viscosità. La legge di Newton sulla viscosità descrive il comportamento reologico di un'importante classe di fluidi chiamati *newtoniani* che esibiscono viscosità non dipendente dal gradiente di velocità applicato, ma solo da temperatura e pressione.

Esiste tuttavia un'altra ampia classe di materiali le cui proprietà reologiche sono fortemente dipendenti dalla velocità di deformazione: tali sostanze vengono dette *non-newtoniane*. A tale categoria appartengono soluzioni di polimeri e fusi polimerici. La dipendenza della viscosità dalla velocità di deformazione non è l'unica caratteristica che distingue i polimeri dai fluidi newtoniani. I paragrafi successivi descrivono le principali fenomenologie di flusso di tali materiali.

4.1.2 Comportamento non-newtoniano di fusi polimerici

Negli esempi che seguono viene paragonato il comportamento di flusso di un tipico fuso polimerico a quello di un fluido newtoniano. Oltre a dimostrare gli effetti non-newtoniani questi esempi rimarcano anche che non è possibile descrivere il comportamento in flusso osservato nei polimeri con l'equazione costitutiva per fluidi newtoniani:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (4.1) \bullet$$

Si considerino due capillari uguali, del tipo rappresentato in figura 4.1. Il primo contiene un fluido newtoniano, l'altro un fuso polimerico.

Sperimentalmente è possibile rilevare che, all'aumentare della caduta di pressione ΔP lungo il capillare, entrambi i sistemi fluiscono a velocità crescente Q ma che a) il fluido newtoniano esibisce rapporto $Q/\Delta P$ costante, indicando una resistenza alla caduta di pressione costante, mentre b) il fuso polimerico esibisce un rapporto $Q/\Delta P$ costante solo per bassi valori di ΔP , e superata una certa soglia, crescente al crescere di ΔP . Questo risultato sta a significare che la resistenza del fluido alla forzante (ΔP) applicata tende a diminuire, come se il materiale stesse subendo uno "snervamento", da cui la definizione *pseudoplastico* o *shear thinning* data a questo tipo di comportamento.

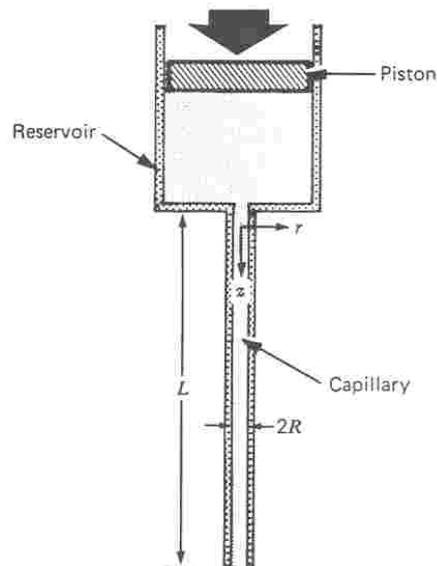


Figura 4.1 Rappresentazione schematica di un capillare a pistone

L'implicazioni reologica che scaturisce dall'esperimento sopra descritto è che all'aumentare della velocità di deformazione la risposta del fuso polimerico passa da un comportamento newtoniano ad un comportamento di shear thinning non newtoniano. Il comportamento di shear thinning è generalmente dominante alle velocità di deformazione che si realizzano nei dispositivi di processo per polimeri, per cui, esso va considerato come la caratteristica di maggior rilievo del comportamento non newtoniano dei polimeri. Da un punto di vista prettamente pratico, è opportuno rilevare che questa proprietà facilita i flussi veloci ed allevia il problema di una generazione di calore eccessiva dovuta allo sforzo viscoso. L'equazione costitutiva dei fluidi newtoniani non può chiaramente descrivere lo shear thinning.

L'effetto reologico opposto allo shear thinning è lo *shear thickening*, comunemente definito comportamento *dilatante*. Nessun fuso polimerico è stato sinora accreditato di comportamento dilatante.

4.1.2.1 Sforzi normali in flusso di shear

Si considerino ora due recipienti contenenti rispettivamente un fluido newtoniano ed un fuso polimerico, all'interno di ognuno dei quali sia immersa una bacchetta in rotazione lungo il suo asse. A seguito della rotazione della bacchetta, nel fluido newtoniano viene rilevato un vortice nei pressi della stessa, risultante dalle forze centrifughe che spingono via il fluido in direzione radiale (figura 4.2 a). Di contro, nel fuso polimerico il profilo della superficie appare esattamente opposto: il fluido tende a “risalire” lungo la bacchetta (figura 4.2 b).

Questo fenomeno, che è chiamato *effetto Weissenberg* dal nome di colui che per primo lo ha riportato in letteratura[57], è osservabile già a basse velocità di rotazione della bacchetta. Il fenomeno può essere spiegato tenendo in conto la struttura “a gomito statistico” delle catene polimeriche: esse si orientano nel corso del flusso anulare generato dalla rotazione della bacchetta e, tendendo a ritornare al prisco stato di gomitoli statistici, esercitano una componente di sforzo trasversale sugli strati di flusso adiacenti situati tra di esse e la bacchetta.

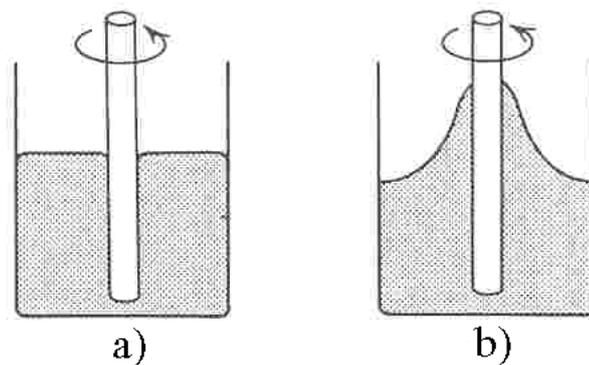


Figura 4.2 Flusso tipo Couette per a) fluido newtoniano e b) fuso polimerico (effetto Weissenberg).

Tale spiegazione molecolare si traduce, nella meccanica del continuo, nelle seguenti considerazioni: il flusso tangenziale anulare genera una

tensione in direzione perpendicolare a questa e perpendicolare alla direzione radiale. Ovvero:

$$\tau_{\vartheta\vartheta} - \tau_{rr} < 0 \quad (4.2)$$

Da un punto di vista meccanico è alla differenza di sforzi normali che vanno attribuite la tendenza del fluido a “risalire” lungo la bacchetta in rotazione e l’incremento di pressione al diminuire della distanza dalla bacchetta. Differenze di sforzi normali diverse da zero in semplici flussi di shear come quello appena descritto non possono essere predetti mediante l’equazione 4.1, che prevede invece che tutti gli sforzi normali siano nulli. Nondimeno, l’insorgere di sforzi normali sotto shear è comunemente osservato nei fusi polimerici.

Oltre all’effetto Weissenberg, molti altri fenomeni insorgenti nel flusso di fusi polimerici possono essere attribuiti all’insorgere di sforzi normali in condizioni di semplice flusso di shear. Il più famoso di essi è il *die swell*, ovvero la deformazione e l’espansione che subiscono gli estrusi polimerici, diretto risultato del rilassamento degli sforzi normali originati nel corso dell’estrusione.

4.1.2.2 Stress relaxation, creep, risposta in dinamico

Si considerino infine due set-up sperimentali per prove di shear a piatti paralleli, ancora una volta contenenti rispettivamente un fluido newtoniano ed un fuso polimerico (figura 4.3 a). Il piatto inferiore sia fissato, mentre il piatto superiore viene spostato istantaneamente, in direzione tangenziale al fluido, di una distanza Δx , così che ai due materiali risulti applicata istantaneamente una deformazione $\gamma_{yx} = \Delta x/\Delta y$. Lo sforzo di shear τ_{yx} osservato per i due fluidi è riportato in figura 4.3 b) e 4.3 c). Il rilassamento istantaneo del fluido newtoniano è coerente con

l'equazione 4.1, dal momento che, ad eccezione dell'intervallo di tempo infinitamente piccolo in cui il Δx è applicato, $d(\Delta x / \Delta y) / dt = dv_x / dy = \dot{\gamma} = 0$.

Conseguentemente, il rilassamento lento esibito dal polimero quando $\dot{\gamma} = 0$ non può essere spiegato con la 4.1, ma richiede, come si vedrà più avanti, una *teoria di viscoelasticità*.

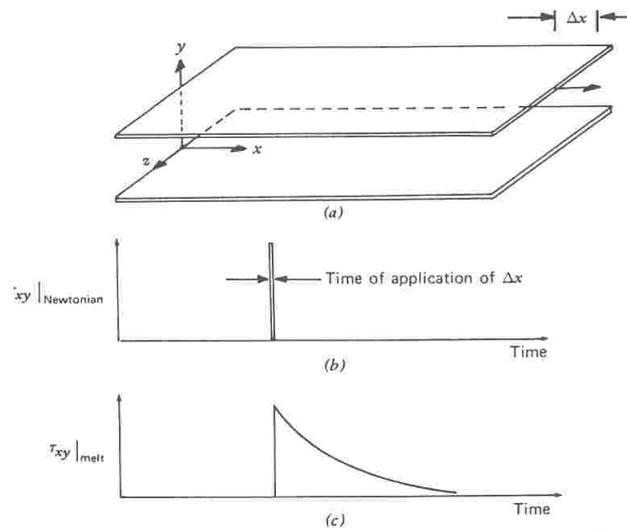


Figura 4.3 a) Flusso a piatti paralleli; b) sforzo di shear risultante in un fluido newtoniano; c) sforzo di shear risultante in un fuso polimerico.

Un'altra espressione della viscoelasticità dei fusi polimerici è rappresentata dal *creep*, ovvero dalla capacità dei polimeri di recuperare tutto la deformazione ad essi applicata, una parte di essa, o di non recuperarla a seconda del valore del numero di Deborah*.

Una terza manifestazione della viscoelasticità dei polimeri si evidenzia nella risposta ad una sollecitazione dinamica. Si consideri nuovamente l'apparato a piatti paralleli di figura 4.3, in cui al piatto superiore venga

* Il numero di Deborah, indicato con De , è una grandezza dimensionale definita come il rapporto tra il tempo caratteristico di rilassamento di un materiale e la costante di tempo caratteristica del flusso a cui tale materiale è sottoposto. Se il numero di Deborah è alto, il flusso è veloce rispetto alla capacità del fluido di rilassare, per cui la risposta sarà prettamente elastica, come per un solido. Viceversa in caso di De bassi, la risposta sarà di tipo essenzialmente viscoso.

applicato un moto alternativo di ampiezza Δx_0 con una frequenza fissata ω ; il fluido tra i piatti sarà soggetto ad una deformazione variabile nel tempo con legge $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ (con $\gamma_0 = \Delta x_0 / \Delta y$). Un solido perfettamente elastico posto tra i piatti, ricordando la nota legge di Hooke $\sigma = G\gamma$, risponde alla deformazione applicata con uno sforzo in fase:

$$\sigma = G\gamma = G\gamma_0 \sin \omega t \quad (4.3)$$

Il fluido newtoniano dà invece, dalla 4.1, una risposta sfasata di $\pi/2$ rispetto alla forzante applicata, ovvero del tipo:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \omega \gamma_0 \cos \omega t \quad (4.4)$$

La risposta del fuso polimerico sarà invece del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4.5)$$

sarà cioè sfasata di angolo δ compreso tra 0 e $\pi/2$. Esplicitando la 4.5 è possibile scrivere:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left(\frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \right) \sin \omega t + \left(\frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \right) \cos \omega t \quad (4.6)$$

e definire i moduli dinamici G' (modulo elastico, o conservativo) e G'' (modulo dissipativo):

$$G' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad (4.7)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad (4.8)$$

che rappresentano una misura del peso delle componenti elastica (G') e viscosa (G''). Pertanto, la 4.6 può dunque essere riscritta nel modo seguente:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t \quad (4.9)$$

I moduli elastico e dissipativo dipendono dalla frequenza di oscillazione ω . Gli andamenti tipici dei due moduli per un polimero omodisperso allo stato fuso sono riportati in figura 4.4. Nella figura, la frequenza di intersezione dei due moduli (che viene detta frequenza di *cross-over*) è indicata come $1/\tau$, ovvero come l'inverso di un tempo caratteristico di rilassamento del materiale. Il parametro τ delimita il comportamento principalmente viscoso a basse frequenze (ovvero per tempi superiori al tempo di rilassamento caratteristico) e quello elastico ad alte frequenze (ovvero per tempi inferiori a quello di rilassamento).

Il concetto di tempo caratteristico di rilassamento è direttamente connesso alla particolare struttura “entangled” esibita dai fusi polimerici su scala molecolare, ovvero di una struttura costituita da lunghe catene aggrovigliate le une alle altre in legami fisici che possono essere “sgrovigliati” in caso di deformazione lenta (dando luogo ad un comportamento principalmente viscoso) e che di contro agiscono come nodi rigidi di un network tridimensionale in caso di deformazione veloce (dando origine alla risposta dominata dalla componente elastica).

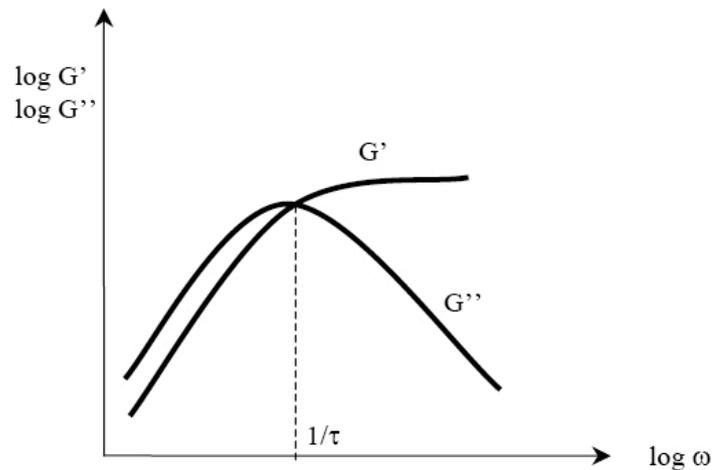


Figura 4.4 Andamento con la frequenza di G' e G'' per un polimero omodisperso

Si osservi che gli andamenti riportati in figura 4.4 sono verificati unicamente per polimeri omodispersi; in caso di fusi polimerici polidispersi, le curve di G' e G'' con la frequenza si ottengono come involuppo delle curve relative alle singole frazioni omodisperse, dando origine ad un massimo di G' e ad un ginocchio di G'' meno accentuati.

4.1.3 Equazioni costitutive per fusi polimerici

Dai paragrafi precedenti emerge la notevole complessità e ricchezza del comportamento reologico dei fusi polimerici. Non deve pertanto destare stupore il fatto che allo stato attuale non esista alcuna equazione costitutiva che descriva quantitativamente tutti i fenomeni di flusso che coinvolgono i polimeri. Nonostante l'assenza di un'equazione esaustiva, esistono comunque equazioni costitutive parziali che predicono solo determinati aspetti del comportamento reologico emergenti in determinate condizioni di flusso.

Esempi in tal senso sono rappresentati dalle equazioni per la viscoelasticità lineare deducibili da semplici modelli meccanici a parametri concentrati, costituiti da serie e paralleli di elementi elastici

(molle) e viscosi (smorzatori). I più famosi modelli a parametri concentrati sono il modello di Maxwell (molla e smorzatore in serie) e quello di Voigt (molla e smorzatore in parallelo) (figura 4.5).

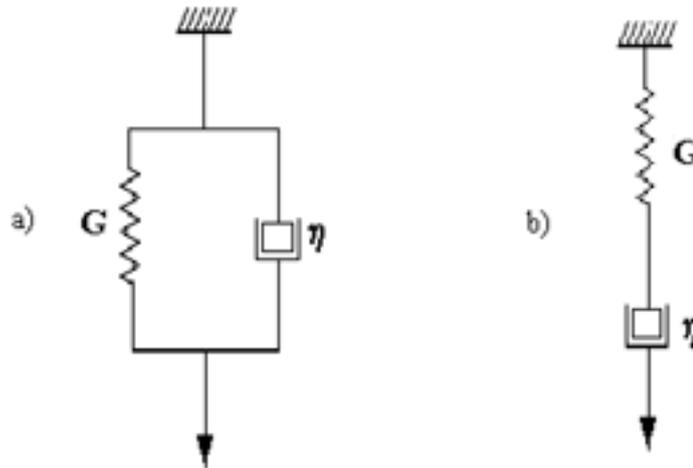


Figura 4.5 Modello di Voigt (a) e Maxwell (b)

Il modello di Maxwell descrive bene il comportamento in stress relaxation di un fuso polimerico: a fronte di una forzante tipo

$$\gamma = 0 \text{ per } t < 0$$

$$\gamma = \gamma_0 \text{ per } t > t_0$$

lo stress risultante sarà del tipo:

$$\sigma(t) = \gamma_0 G \cdot e^{-t/\tau} \quad (4.10)$$

in cui τ , il tempo caratteristico di rilassamento del materiale è ottenuto come rapporto tra la “viscosità” η ed il “modulo elastico” G del modello a parametrici concentrati. L’equazione 4.10 può essere utilizzata per definire il modulo di rilassamento $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G \cdot e^{-t/\tau} \quad (4.10)$$

in cui $G(t)$ è indipendente dall'ampiezza di deformazione applicata (il modello di Maxwell è infatti un modello lineare).

Il modello di Voigt è invece più adatto alla descrizione del comportamento di creep. Infatti, in caso di forzante tipo:

$$\sigma = 0 \text{ per } t < 0$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{ per } t > 0$$

la deformazione nel tempo risultante sarà:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \frac{1}{G} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \quad (4.11)$$

Si può pertanto definire una cedevolezza indipendente dal livello di stress σ_0 (derivante dalla linearità del modello):

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{G} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \quad (4.12)$$

Il comportamento effettivo di un fuso polimerico è solo qualitativamente simile a quello descritto dai due modelli sopraindicati, anche per basse ampiezze di deformazione e di stress, in cui i polimeri possono essere considerati viscoelastici lineari. La figura 4.6 evidenzia le differenze tra predizioni del modello e comportamento tipico dei polimeri⁵⁷: come si vede, la principale differenza risiede nel fatto che la risposta del modello è più “netta” e “brusca”, come diretto risultato del semplice andamento esponenziale di $G(t)$ e $J(t)$.

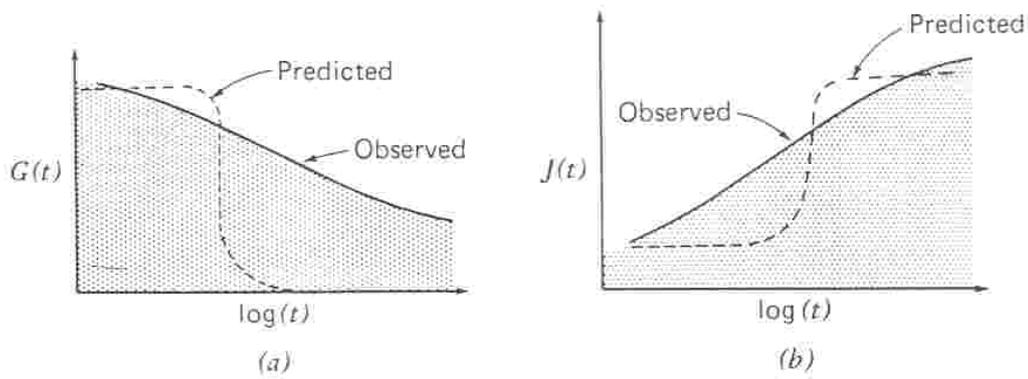


Figura 4.6 Comportamento osservato e comportamento predetto per a) stress relaxation (Maxwell) e b) creep (Voigt) per fusi polimerici (tratta da 57).

4.1.4 Regola empirica di Cox-Mertz

Per i fusi polimerici esiste una regola empirica che lega la viscosità in stazionario di tali sistemi alla *viscosità complessa*, parametro legato alla risposta in dinamico del materiale, definito da:

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$$

Tale relazione è detta regola di Cox-Merz[58], ed afferma l'uguaglianza:

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{quando} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad [\omega] = \text{rad/s}, \quad [\dot{\gamma}] = 1/s \quad (4.13)$$

Per i sistemi nei quali essa è verificata, e pertanto applicabile, tale relazione risulta di notevole importanza pratica. Essa consente infatti di ottenere valutazioni attendibili di viscosità in shear stazionario con la velocità di deformazione tramite la valutazione della viscosità complessa in test in dinamico, che, nel caso dei fusi polimerici sono più pratiche e semplici da eseguire.

Tale regola è generalmente verificata nel caso di polimeri puri. non può essere applicata in caso di sistemi aventi comportamento reologico influenzato dalla geometria di flusso, ovvero in quei sistemi in cui è presente una mesostruttura sensibile al campo di deformazione applicato, che quindi reagisce diversamente ad uno shear stazionario rispetto ad uno shear in oscillatorio a piccole ampiezze di deformazione.

4.2 Reologia di fusi polimerici caricati con rinforzi particellari

In questo paragrafo si darà una breve descrizione di come la reologia di un fuso polimerico è influenzata dalla presenza di una fase discreta dispersa. Il punto di partenza logico per una discussione sugli effetti di particelle rigide in un fluido è l'equazione di Einstein per la determinazione della viscosità di una sospensione molto diluita di sfere rigide in un fluido newtoniano. Einstein ha mostrato che la presenza delle sfere perturba il campo di flusso del fluido circostante facendo sì che venga dissipata una maggiore quantità di energia.

Tutto ciò si esplicita in un incremento di viscosità proporzionale alla frazione volumetrica delle particelle di filler, ma indipendente dalle dimensioni di tali particelle:

$$\eta = \eta_f(1 + 2.5\Phi) \quad (4.14)$$

in cui η è la viscosità della sospensione, η_f quella del fluido e Φ è la frazione volumetrica di filler. Tipicamente, un polimero caricato con filler inorganici contiene 30% in peso di filler, corrispondente ad una frazione volumetrica di circa il 20%. Questa concentrazione eccede di

gran lunga il range di applicabilità della 4.14: in una sospensione di questo tipo al disturbo al flusso generato dalle singole particelle si aggiunge quello legato alle interazioni tra le particelle, il che fa aumentare la viscosità molto più di quanto predetto dall'equazione 4.14.

Sono state pertanto proposte un gran numero di equazioni alternative per la descrizione dell'effetto della concentrazione di filler sulla viscosità di una sospensione⁵⁷. Tutte le equazioni predicono il comportamento generale riportato in figura 4.7[57]. A basse concentrazioni la viscosità aumenta gradualmente con la concentrazione di filler; quando la concentrazione supera un certo valore critico, la viscosità incrementa di molto, tendendo a divergere per una certa concentrazione limite.

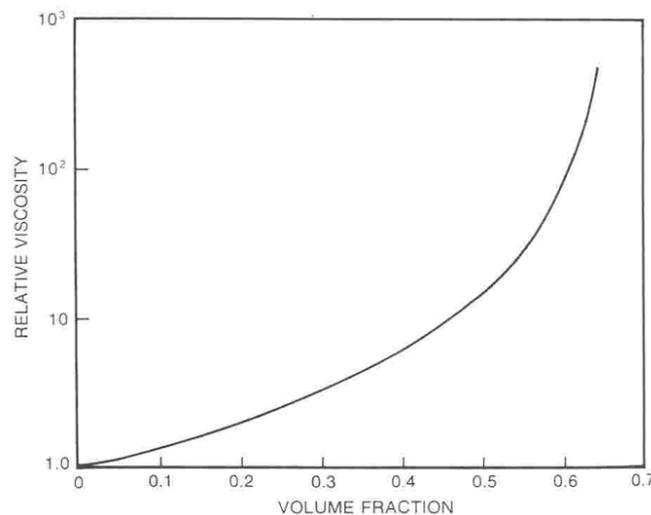


Figura 4.7 Tipico andamento della viscosità in funzione della frazione volumetrica di filler (tratta da [57]).

La concentrazione limite a cui la viscosità diverge può essere definita in termini di *massima frazione di impacchettamento* Φ_m dei filler e dipende chiaramente dalla distribuzione granulometrica e di forma delle particelle impiegate. La figura 4.8 mostra invece l'andamento della viscosità con la velocità di deformazione per un polietilene ad alta densità caricato con TiO₂ ad alte frazioni volumetriche⁵⁷. Come è

possibile osservare dalla figura, la viscosità a bassa velocità nei campioni caricati ad elevato contenuto di filler subisce incrementi di circa il 200%, ma ad alta velocità il thinning dei tre campioni tende ad essere paragonabile, per cui le differenze tra il polimero caricato e quello puro si riducono notevolmente.

La figura 4.9 evidenzia un altro effetto caratteristico emergente da un elevata concentrazione di filler in un fuso polimerico: la viscosità a bassi shear rate tende a divergere⁵⁷. Ciò indica l'insorgere nel materiale di uno *sforzo di soglia*, ovvero di uno sforzo al di sotto del quale il materiale si comporta come un solido e non fluisce. Una possibile spiegazione per l'insorgenza di uno sforzo di soglia può essere ottenuta supponendo che le particelle in sospensione formino nel fuso polimerico un network tridimensionale caratterizzato da interazioni forti tra particella e particella, che va incontro a rottura sotto applicazione di shear elevati. La formazione o meno di un network di questo tipo è legata, oltre che alla concentrazione, anche alla natura delle forze di interazione delle particelle in sospensione: sarà tanto più probabile quanto più sono forti tali interazioni.

Come si vedrà nel paragrafo seguente, e nei capitoli 5 e 6, gli effetti descritti in questo paragrafo per fusi caricati con elevate percentuali di filler micrometrici vengono riproposti nei nanocompositi polimero silicati stratificati: in tali sistemi questi effetti sono molto più marcati, ed insorgono già a concentrazioni di filler molto basse (3% in peso).

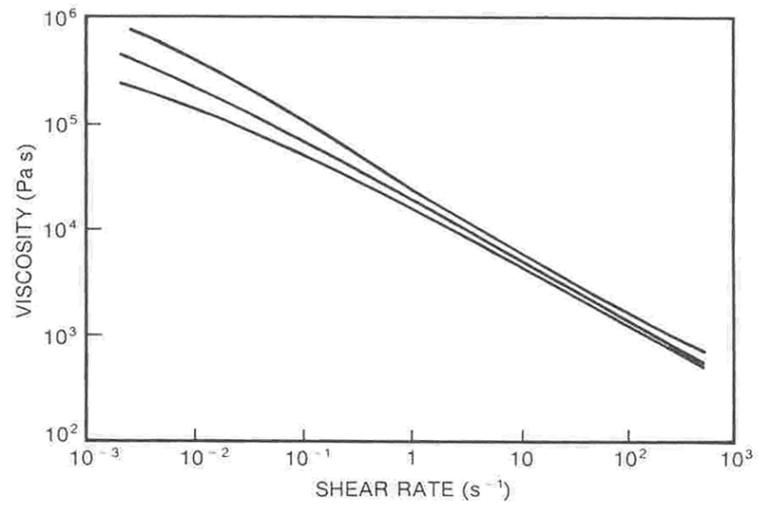


Figura 4.8 Andamento della viscosità con la velocità di deformazione per HDPE puro e per HDPE caricato con 13 e 22% in volume, dal basso verso l'alto (immagine tratta da [57]).

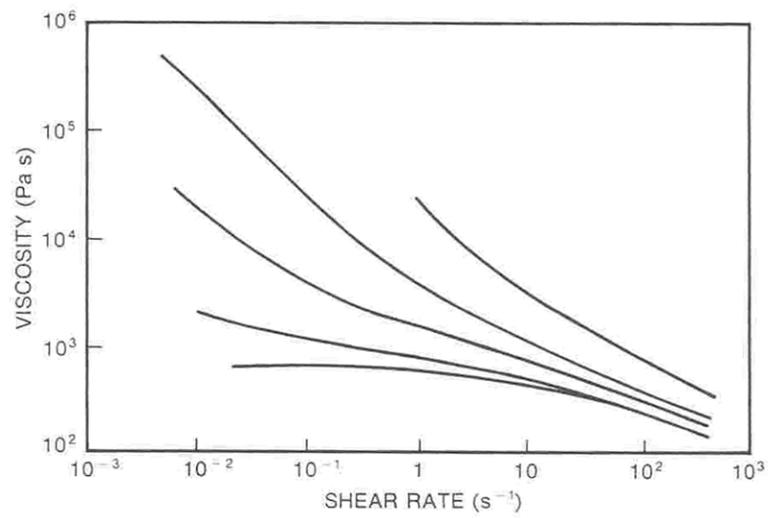


Figura 4.9 Andamento della viscosità con la velocità di deformazione per HDPE puro e per HDPE caricato a concentrazioni in volume crescenti di filler, dal basso verso l'alto (immagine tratta da [57]).

4.3 Reologia di nanocompositi polimero-silicati stratificati

Il comportamento reologico dei nanocompositi P-SS appare intimamente complesso. Esso presenta notevoli similitudini con il comportamento esibito da dispersioni di silicati stratificati in solventi a basso peso molecolare, di cui di seguito viene data una breve descrizione.

4.3.1 Reologia di dispersioni di silicati in solventi a basso peso molecolare

Dispersioni di silicati stratificati organo-modificati in solventi organici e di silicati non modificati in acqua evidenziano un comportamento reologico complesso e direttamente correlato alla struttura mesoscopica assunta dai *fillers* inorganici nella dispersione[59,60]. E' stato frequentemente osservato un comportamento *antithixotropico*[‡], attribuito alla rottura e alla lenta ricostituzione (dovute alla applicazione dello sforzo ed alla successiva rimozione) di strutture mesoscopiche a “*castello di carte*” la cui origine viene attribuita all'attrazione elettrostatica tra bordi di facce caricate positivamente e negativamente. La presenza di tali strutture mesoscopiche in stato di quiete porta inoltre all'esistenza di uno sforzo di soglia non nullo (comportamento alla *Bingham*) nella maggior parte di codesti sistemi[59].

Altri autori ritengono invece che l'attrazione elettrostatica tra facce (superfici di strati) di segno opposto porti ad una struttura mesoscopica di tipo granulare e che gli strati di silicato si assemblino pertanto in *tattoidi* caratterizzate da un certo livello di ordine. Misura di SANS (*Small*

[‡] Graduale aumento di viscosità sotto applicazione di sforzo, seguito da un recupero quando lo sforzo viene rimosso.

Angle Neutron Scattering) hanno confermato la possibilità di un arrangiamento di questo tipo e la sua relativa fragilità sotto applicazione di *shear*[59,61].

4.3.2 Reologia di nanocompositi P-SS allo stato fuso

La reologia di ibridi P-SS preparati con tecniche di polimerizzazione in situ è stata studiata da Krishnamoorti e Giannelis in una serie di lavori recenti[9,62,63,64,65] i cui risultati vengono riassunti di seguito.

4.3.2.1 Proprietà viscoelastiche lineari

Da misure effettuate su ibridi delaminati a matrice di policaprolattone[9,66,67], si rileva un andamento monotono crescente dei moduli elastico e dissipativo con la percentuale in peso di silicati a tutte le frequenze. All'aumentare del contenuto di silicati è possibile inoltre notare una diminuzione della pendenza di G' e G'' Vs ω : in altri termini, la dipendenza dalla frequenza dei due moduli diviene meno marcata all'aumentare del contenuto di silicati. Prove di stress relaxation effettuate su ibridi a matrice PSPI[9,64] hanno poi evidenziato che il contenuto di silicati stratificati influenza fortemente il rilassamento degli ibridi per tempi lunghi: all'aumentare del contenuto di silicati, il rilassamento *liquidlike* esibito dal PSPI puro viene sostituito da un comportamento *solid-like*. Il comportamento viscoelastico lineare rilevato è stato attribuito alla formazione di una struttura mesoscopica granulare ad orientamento casuale, costituita da *tattoidi* di strati aggregati localmente e da strati isolati. La presenza di una simile struttura mesoscopica è confermata dall'osservazione di uno sforzo di soglia non nullo in misure di shear in stazionario.

4.3.2.2 Allineamento da shear

L'applicazione prolungata di *shear* oscillatorio ad ampiezza di deformazione elevata ha mostrato un drastico cambiamento delle proprietà viscoelastiche dei nanocompositi PSS rispetto a quelle esibite in regime lineare: i moduli elastico e dissipativi diminuiscono nel tempo gradualmente, prima di giungere ad un *plateau*. Le ragioni di un tale comportamento vengono individuate nell'*allineamento* degli strati di silicato in direzione parallela al flusso di shear applicato. Successive prove di viscoelasticità lineare su ibridi allineati (mediante shear ad elevata ampiezza di deformazione) evidenziano che sia G' che G'' per i nanocompositi allineati sono considerevolmente più bassi di quelli relativi ai medesimi campioni inizialmente non allineati. Inoltre, la dipendenza dalla frequenza di entrambi i moduli è molto più forte che nel caso dei campioni non allineati e ricorda quella esibita da omopolimeri privi di *fillers* (tale comportamento dovuto all'allineamento da shear è simile a quello riscontrato nei copolimeri a blocchi ordinati e nei cristalli liquidici⁶⁸). La più forte dipendenza a bassa frequenza dei moduli viscoelastici suggerisce che il network di silicati (costituito da tattoidi e da strati isolati) responsabile del comportamento da pseudo-solido possa andare incontro a disgregazione sotto applicazione di shear ad elevata ampiezza di deformazione. Range e Giannelis⁶ hanno inoltre rilevato, mediante prove di *sweep* in ampiezza di deformazione, che all'aumentare del contenuto di silicati, il passaggio da comportamento lineare a comportamento non lineare avviene per ampiezze di deformazione inferiori. Lo *sweep* di ampiezze di deformazione viene ottenuto effettuando diverse misure consecutive, di cui solo la prima a partire dallo stato ad orientamento casuale degli strati del materiale (a riposo). Il netto decremento della viscosità complessa all'aumentare dell'ampiezza di deformazione è in

accordo con le considerazioni fatte sulla struttura mesoscopica esibita dai nanocompositi a riposo e sulla fragilità di tale struttura all'applicazione di shear. All'aumentare dell'ampiezza di deformazione ci si aspetta infatti che gli strati siano meglio allineati nella direzione di shear, conducendo pertanto ad una viscosità complessa inferiore.

4.3.2.3 Risposta in shear stazionario

A basse velocità di shear, l'aggiunta di quantità anche piccole di silicato conduce ad un considerevole aumento di viscosità. Ad alte velocità di shear, la viscosità e lo *shear thinning* per il nanocomposito sono paragonabili a quelli del polimero privo di nanorinforzi, a causa dell'orientamento preferenziale parallelo alla direzione di flusso degli strati di silicato o anche dei tattoidi anisotropi. E' stato rilevato, per gli ibridi a più elevato contenuto di silicati, uno sforzo di soglia non nullo. La presenza di uno sforzo di soglia è in accordo con l'ipotesi di esistenza di una struttura mesoscopica: i tattoidi costituiti da strati di silicato non sono in grado di rilassare indipendentemente e portano pertanto ad un comportamento di tipo pseudo-solido.

4.3.3 Considerazioni di chiusura

L'analisi effettuata da Krishnamoorti e Giannelis è basata, come si è detto, su campioni ottenuti mediante tecniche *in situ*. La letteratura riguardante la reologia di ibridi ottenuti per *melt processing* non è altrettanto completa. In un lavoro recente[46], sono state rilevate, nel corso di prove di shear stazionario con reometro a capillare, per campioni estrusi di ibridi a matrice di nylon 6 viscosità più basse rispetto al polimero puro nella regione degli *shear rate* elevati. Per spiegare la cosa è stata suggerita una probabile degradazione termica della matrice

polimerica nel corso del *melt blending*, evidenziando comunque la necessità di successive indagini sperimentali per la corretta comprensione dei fenomeni dipendenti dallo *shear*.

Capitolo 5

Compositi a matrice termoplastica

Per ottenere un composito, sia a matrice termoindurente che termoplastica, con buone caratteristiche è necessario realizzare una buona impregnazione. L'impregnazione determina le proprietà dell'interfaccia fibra-matrice, che a sua volta influenza il comportamento del composito.

L'impregnazione dei polimeri termoplastici è generalmente più difficoltosa di quella dei termoindurenti a causa della elevata viscosità del fuso termoplastico. Esistono varie tecniche di impregnazione ognuna delle quali influenza il trasporto, il processo e le proprietà del composito. Possono essere divise in tecniche di pre-impregnazione e post-impregnazione.

In quelle di pre-impregnazione le fibre di rinforzo sono completamente bagnate ed impregnate della matrice prima della realizzazione definitiva del manufatto. Nelle tecniche di post-impregnazione la matrice e le fibre raggiungono solo una miscelazione fisica e si arriva ad una completa impregnazione solo al termine del processo di produzione.

5.1 Tecniche di pre-impregnazione

La caratteristica fondamentale dei materiali pre-impregnati è la completa impregnazione con assenza di vuoti. Nei pre-impregnati di buona qualità la matrice è uniformemente distribuita e lo spessore è omogeneo.

5.1.1 Impregnazione da fuso

Tale metodo consiste nel far passare le fibre di rinforzo attraverso il polimero fuso. L'elevata viscosità rende necessario l'utilizzo di vari accorgimenti per ottenere una buona impregnazione.

I principali vantaggi sono l'assenza di solventi che spesso sono difficili da rimuovere e la mancanza di step intermedi che fanno aumentare i costi.

5.1.2 Impregnazione con solvente

La viscosità del polimero può essere ridotta con la sua parziale o completa dissoluzione nel solvente, la soluzione così ottenuta è in grado di impregnare in maniera analoga ai polimeri termoindurenti. Molti termoplastici non possono essere dissolti nei comuni solventi basso-bollenti, ma è necessario utilizzare solventi ad elevata temperatura di ebollizione. In questi casi può essere difficile rimuovere completamente il solvente ed anche piccole quantità di solvente nella matrice possono plasticizzarla.

I polimeri che sono facilmente solvatati da alcuni solventi oppongono scarsa resistenza in servizio a questi solventi, quindi hanno notevoli restrizioni di impiego.

I polimeri semicristallini ed i cristalli liquidi non si possono dissolvere facilmente per l'impregnazione con solvente.

Alcuni solventi possono essere lasciati deliberatamente nel pre-impregnato per renderlo adesivo e conformabile. L'impregnazione con solvente è stata usata per produrre i primi pre-impregnati termoplastici come i compositi con matrice di polisulfone ed è attualmente il metodo più diffuso di impregnazione per i polimeri termoplastici amorfi.

5.2 Tecniche di post-impregnazione

5.2.1 Film stacking

Il film stacking (Figura 5.1) è una delle prime tecniche che è stata utilizzata e può essere applicata a qualunque termoplastico che si può trasformare in film.

Gli strati di film di polimero sono stratificati insieme alle fibre di rinforzo e l'impregnazione si ottiene applicando calore e pressione.

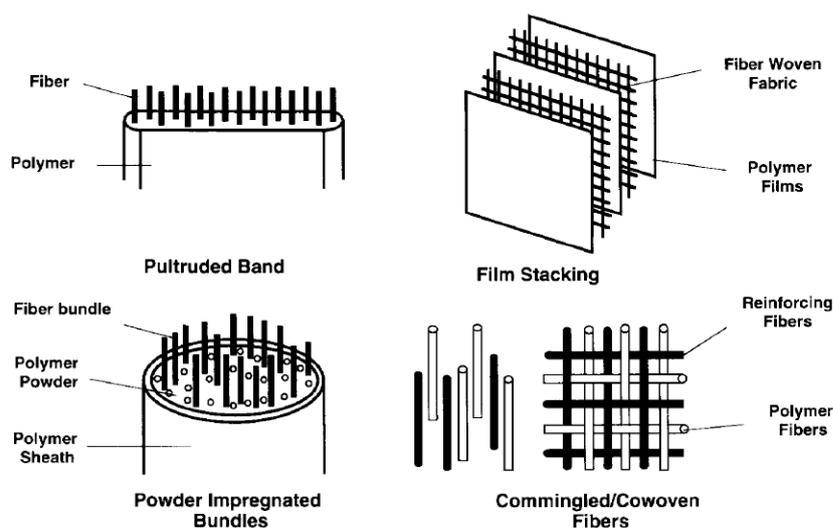


Figura 5.1 Tecniche d'impregnazione dei compositi a matrice termoplastica

Questa tecnica può essere utilizzata per produrre fogli piani da impregnare in uno stadio successivo; oppure l'impregnazione può avvenire in un unico processo realizzando i fogli in un solo stadio.

A causa dell'elevata viscosità dei polimeri è necessario applicare pressioni elevate ad alte temperature per tempi lunghi per ottenere una buona impregnazione.

L'utilizzo di pressioni elevate può non essere sempre vantaggioso, infatti oltre un certo valore di pressione può avvenire la compattazione delle fibre rendendo l'impregnazione difficoltosa.

Spesso, come fibre di rinforzo con questa tecnica si utilizzano tessuti intrecciati che sono meno sensibili ai fenomeni di distorsione durante la fase impregnazione. Inoltre, i materiali preparati con il film stacking possono essere utilizzati in processi continui come la laminazione.

Tale tecnica è utilizzata spesso per la fabbricazione di compositi le cui combinazioni fibra matrice non sono disponibili in commercio come pre-impregnati.

5.2.2 Powder coating

Con questa tecnica si distribuiscono particelle di polimero fra le fibre di rinforzo e l'impregnazione avviene generalmente durante la fase di fabbricazione.

Per ottenere una buona impregnazione è necessario che le particelle di polimero siano molto piccole, preferibilmente delle stesse dimensioni del diametro delle fibre, inoltre le particelle devono essere uniformemente distribuite all'interno delle fibre. Durante il trasporto del materiale può avvenire la separazione della polvere dalle fibre, portando ad una distribuzione non uniforme del polimero e ad una variazione

dell'effettivo contenuto della resina. Per superare questo inconveniente si utilizzano varie soluzioni.

Applicando, ad esempio, alle fibre di carbonio una corrente elettrica durante la fase di impregnazione delle polveri, si genera calore in grado di fondere localmente il polimero che aderisce alla fibra.

Si può utilizzare un agente adesivo sulle fibre che favorisce l'adesione tra fibre e polveri di polimero.

Si utilizzano anche reattori a letto fluido con polvere di polimero elettrostaticamente caricata, in tal modo la polvere aderisce alle fibre di rinforzo che attraversano il reattore.

Un ulteriore approccio è utilizzare un rivestimento attorno le fibre già impregnate di polvere che prevenga la perdita e lo spostamento delle particelle di polimero.

Per i materiali che utilizzano il powder-coating, come per il film stacking, l'impregnazione deve essere completata durante la fase di produzione.

I tempi, le temperature e le pressioni necessarie per la completa impregnazione dipendono dalle dimensioni e dalla distribuzione delle particelle. Un vantaggio di questa tecnica è la possibilità di conformare e di rendere adesivo il post-impregnato, utilizzando agenti adeguati.

5.2.3 Commingled yarns

Questa tecnica consiste nell'intrecciare fibre di rinforzo e fibre di polimero insieme. La figura 5.1 mostra la tecnica usuale in cui una fibra è intrecciata come trama e l'altra come ordito. Il polimero può anche essere intrecciato sotto forma di film con le fibre.

Con questa tecnica si ottengono materiali conformabili e facili da realizzare, in quanto si utilizzano semplici operazioni di tessitura.

I principali svantaggi sono la necessità di avere il polimero sotto forma di fibra e che l'impregnazione avviene in fase di produzione.

L'impregnazione è influenzata dal tipo di tessitura e dalle dimensioni delle fibre polimeriche e di rinforzo. Un metodo alternativo spesso utilizzato è quello di alternare fibre di rinforzo e di polimero nella stessa direzione.

5.3 Meccanismi di deformazione dei compositi durante processi di formatura

Il vincolo principale nella produzione di compositi a fibra continua è la notevole rigidità delle fibre che impedisce sia il loro allungamento che accorciamento. In tutti i processi di formatura, i compositi vengono deformati per assumere le complesse geometrie dei componenti e la matrice termoplastica si comporta da lubrificante tra gli strati pre-impregnati e le fibre di rinforzo. Esistono cinque modi fondamentali di deformazione per i compositi laminati durante i tipici processi di formatura. Questi processi sono illustrati schematicamente in figura 5.2. La percolazione della resina avviene quando i flussi della resina attraversano le fibre per raggiungere la superficie o gli spigoli della lamina, creando strati ricchi di resina. La percolazione è necessaria per il consolidamento, ma generalmente nel processo dei compositi termoplastici completamente impregnati non è così importante quanto per i compositi termoindurenti. La maggiore viscosità delle matrici

termoplastiche riduce significativamente il flusso del polimero attraverso e lungo le fibre.

Il *transverse squeeze flow* della matrice e delle fibre nella direzione ortogonale alle fibre è un fenomeno di deformazione molto importante. La resistenza al flusso nella direzione trasversale delle fibre è relativamente piccola in confronto a quella nella direzione assiale. Per tale motivo, il gradiente di pressione generato durante il processo produce un flusso trasversale mentre quello assiale è pressoché assente. Ciò genera una variazione dello spessore degli strati dipendente dalla distribuzione della pressione. Questo comportamento avviene durante la formatura di prodotti con geometria complessa e a volte anche nella formatura di strati nella pressa piana. Questo meccanismo consente il riempimento di piccoli vuoti nel materiale. Il flusso trasversale è presente anche nelle parti del composito con curvatura semplice.

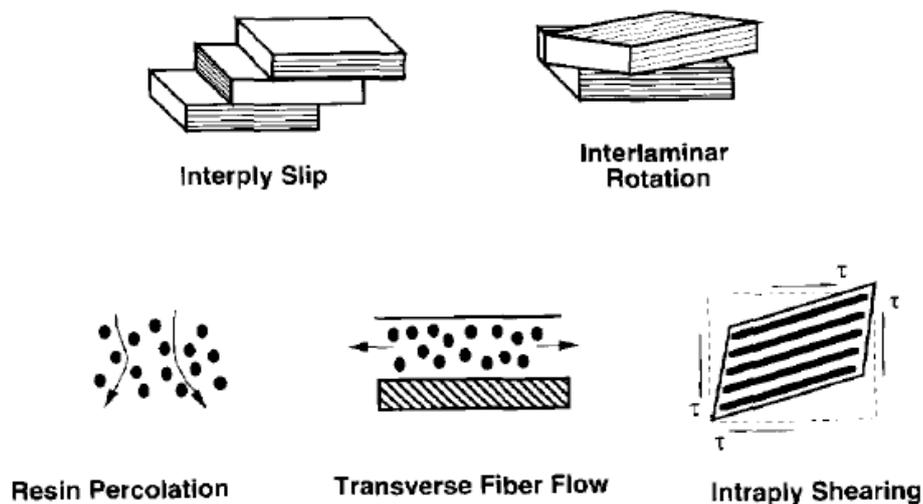


Figura 5.2 Meccanismi di deformazione durante i processi di formatura dei compositi a fibra continua.

Quando un laminato è sagomato con superficie curva, deve essere deformato in maniera tale che lo *scorrimento tra gli strati* possa consentire il cambio di forma graduale. Se gli strati del laminato non sono in grado

di scorrere fra di loro, le fibre possono arricciarsi o andare in instabilità, poiché non possono essere compresse. E' evidente che questo meccanismo è essenziale nei processi pratici di formatura ed è stato osservato in prove di formatura bidimensionale di compositi termoplastici a fibra continua.

L' *intraply shear* è necessario quando si verifica una deformazione di shear nel piano della lamina, consentendo la formatura di parti con geometrie complesse. Teoricamente non esiste un limite di deformazione di shear nei laminati unidirezionali. I tessuti, invece, sono generalmente bloccati nei punti di intreccio delle fibre, consentendo la deformazione di shear fino all'angolo limite della cella unitaria.

La *rotazione interlaminare* è necessaria nel processo di formatura dei laminati multistrato. Questa azione di scorrimento avviene nei sottili strati ricchi di resina che si formano sulla superficie di ogni lamina durante il consolidamento a causa delle migrazioni di resina.

La maggior parte dei compositi con curvature complesse richiedono una riorientazione delle fibre tra strati adiacenti [69].

5.4 Valutazione della frazione di vuoti

La frazione di vuoti, X_{void} , presenti nel composito dopo l'impregnazione può essere determinata utilizzando la seguente relazione:

$$X_{\text{void}} = \frac{\rho_t - \rho_a}{\rho_t} \quad (5.1)$$

in cui ρ_t è la densità teorica (cioè quella di una parte completamente

consolidata) e ρ_a è la densità effettiva dopo il consolidamento.

La densità effettiva ρ_a si può misurare con una tecnica a immersione (ASTM D792), mentre la densità teorica si calcola utilizzando la semplice regola delle miscele:

$$\rho_t = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (5.2)$$

in cui ρ_f e ρ_m sono le densità e V_f e V_m le frazioni volumetriche delle fibre e delle matrici, rispettivamente.

Nei casi in cui, dopo il consolidamento, il composito ha un'elevata porosità superficiale aperta, la tecnica ad immersione per il calcolo della densità reale è inappropriato; si utilizzano, pertanto, tecniche alternative come l'analisi della sezione retta al microscopio [70].

5.5 Modelli di impregnazione

I compositi a matrice termoplastica richiedono generalmente temperature e pressioni più elevate, rispetto ai termoindurenti, per l'impregnazione delle fibre durante la fase di consolidamento. Questi limiti di processo sono dovuti all'elevata viscosità delle resine termoplastiche completamente polimerizzate.

L'influenza della viscosità sulla fase di impregnazione può essere analizzata con la legge di Darcy, la quale è utilizzata per i flussi laminari di fluidi che attraversano mezzi porosi omogenei. Per un flusso monodimensionale la legge di Darcy può essere scritta:

$$v = \phi \frac{dL}{dt} = \frac{-K}{\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (5.3)$$

In cui v è la velocità superficiale del fluido, ϕ la porosità del mezzo poroso, L la distanza del flusso nella direzione z , K la permeabilità del mezzo poroso, η la viscosità del fluido Newtoniano e P è la pressione.

Dall'equazione (5.3) il tempo di impregnazione può essere valutato come:

$$t = \phi \frac{\eta L^2}{2K(P_a + P_c - P_f)} \quad (5.4)$$

in cui P_a e P_c sono la pressione applicata e quella capillare, rispettivamente; mentre per i materiali compositi P_f è la pressione esercitata dalle fibre. L'equazione (5.4) mostra che per ridurre il tempo di impregnazione, mantenendo la viscosità costante, è sufficiente ridurre la distanza del flusso L .

Questo è il motivo per cui si sono sviluppati prodotti intermedi, in cui il rinforzo è già impregnato (pre-impregnati) oppure fisicamente miscelato con la matrice (post-impregnati) [70,71,72,73].

5.5.1 Impregnazione da polveri

Un modello che consente la previsione del tempo di impregnazione per fibre rivestite con la tecnica del powder-coating è stato sviluppato da Connor et al. [74]. Il modello assume che ogni goccia di polimero, formatasi dalla fusione della polvere, crea un ponte tra le fibre adiacenti. Inoltre, si suppone che tutti i ponti abbiano geometria simile e che ogni ponte è a contatto con tre fibre adiacenti, come mostrato in figura 5.3.

Durante l'impregnazione, la pressione esterna e le forze capillari spingono i ponti di polimero a distendersi lungo le fibre, fin quando tutti i ponti entrano in contatto. Il flusso della resina trasversale alle fibre si

può ritenere trascurabile rispetto a quello assiale. La velocità del fronte del flusso polimerico durante l'impregnazione è calcolato:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{l}{L}\right) = \frac{3\pi^2}{8\eta} \left(\frac{R_f^3}{V_0}\right)^2 \left(\frac{v_{ml}}{v_{fl}}\right)^4 \left(\frac{L}{l}\right)^4 (P_a + P_c - P_f) \quad (5.4a)$$

in cui le distanze l ed L sono definite in Figura 5.3, R_f è il raggio della fibra, V_0 il volume iniziale di ogni ponte di resine, v_{ml} e v_{fl} sono la frazione di volume finale della matrice e delle fibre, rispettivamente, P_c è pressione capillare assunta positiva quando favorisce il flusso, P_f è la pressione esercitata dalle fibre. Quando P_c e P_f sono trascurabili rispetto alla pressione applicata P_a e V_0 è espresso in funzione del raggio della particella di polvere R_m , l'integrazione dell'eq.(5.4a) porta alla seguente espressione del tempo di impregnazione:

$$t = \frac{128\eta}{135P_a} \left(\frac{v_{fl}}{v_{ml}}\right)^4 \left(\frac{R_m}{R_f}\right)^6 \left[\left(\frac{l}{L}\right)^5 - \left(\frac{l_0}{L}\right)^5 \right] \quad (5.4b)$$

Il modello prevede che, fissata la viscosità e la pressione applicata, il tempo di impregnazione è principalmente controllato dal rapporto delle dimensioni delle particelle e della fibra, e dalle frazioni volumetriche fibra/matrice.

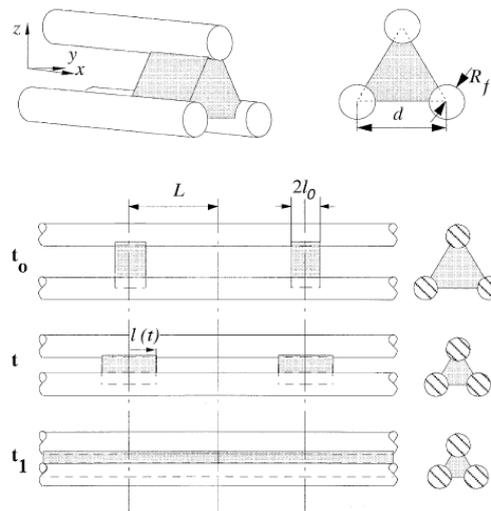


Figura 5.3 Meccanismo di impregnazione nella impregnazione da polveri.

Il contenuto di vuoti, X_v , in compositi ottenuti da fibre impregnate con powder-coating, calcolato in funzione del tempo del processo di consolidamento, partendo dai parametri geometrici del ponte, è espresso:

$$X_v = \frac{1 - (l/L)}{1 + (l/L) \left(\frac{v_{fl}}{v_{ml}} \right)} \quad (5.5)$$

5.5.2 Modello di impregnazione di commingled yarn

Tale modello si basa sulla descrizione geometrica della struttura dello yarn. Durante la prima fase dell'impregnazione, la resina fusa circonda fasci non impregnati di fibre con diametri diversi come illustrato in Figura 5.4. Ipotizzando che il flusso della resina avviene solo nella direzione trasversale alle fibre e che la velocità di impregnazione segue la legge di Darcy, il tempo Δt necessario al fronte del flusso di avanzare dalla posizione radiale R_i a quella r_i di un fascio di fibra è:

$$\Delta t = \frac{\eta(1-v_f)}{K(P_a + P_c - P_v(r_i))} \cdot \left[\frac{r_i^2}{2} \ln\left(\frac{r_i}{r_0}\right) - \frac{R_i^2}{2} \ln\left(\frac{R_i}{r_0}\right) - \frac{r_i^2}{4} + \frac{R_i^2}{4} \right] \quad (5.6)$$

in cui v_f è la frazione volumetrica del fascio asciutto di fibre ($v_f=1-\phi$), $P_v(r_i)$ la pressione interna dei vuoti che varia con la posizione del fronte del flusso r_i , r_0 è il raggio iniziale del fascio non impregnato di fibre.

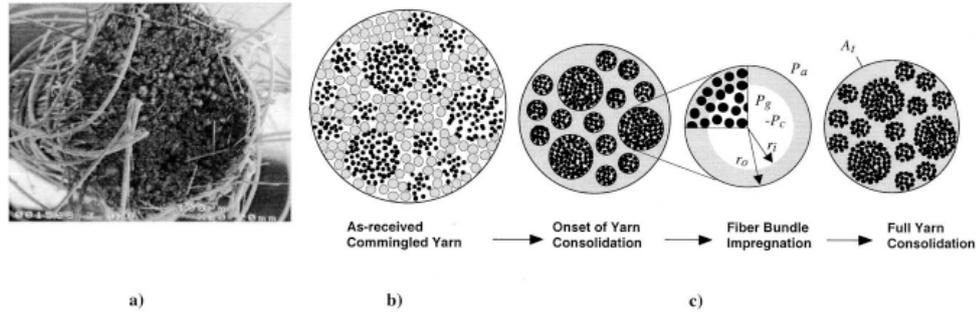


Figura 5.4 Fotografia al SEM di un commingled yarn CF/PA12 (a). Struttura di un commingled yarn (b), e varie fasi del processo di consolidamento (c).

Assumendo che il commingled yarn è composto da una distribuzione n gruppi di fasci con le stesse dimensioni e che ogni gruppo k -esimo è formato da N_b^k fasci, otteniamo che la posizione del fronte del flusso in ogni fascio di fibre in funzione del tempo è legato alla frazione totale di vuoti del commingled yarn come segue:

$$X_v = \frac{\sum_{k=1}^n \pi N_b^k r_k^2 (1-v_f)}{A_t + \sum_{k=1}^n \pi N_b^k r_k^2 (1-v_f)} \quad (5.7)$$

in cui A_t è l'area della sezione retta dello yarn completamente consolidato, come indicato in Figura 5.4.

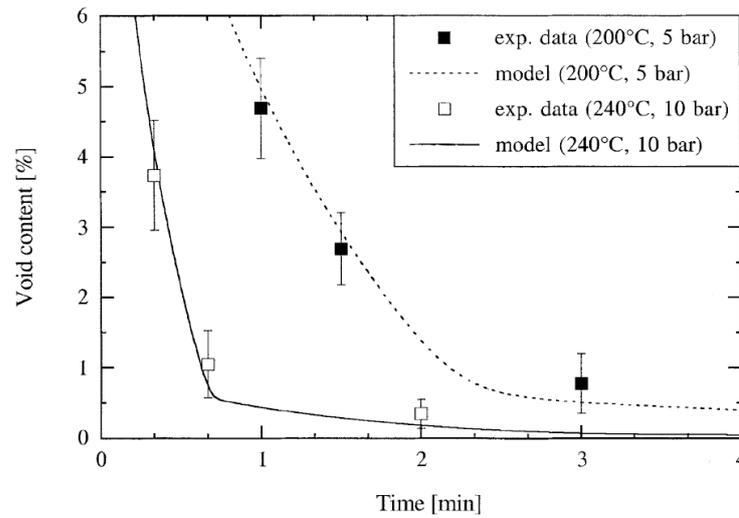


Figura 5.5 Variazione della frazione di vuoti in funzione del tempo di consolidamento di una treccia tubolare di un CF/PA12 processato con bladder inflation moulding [71].

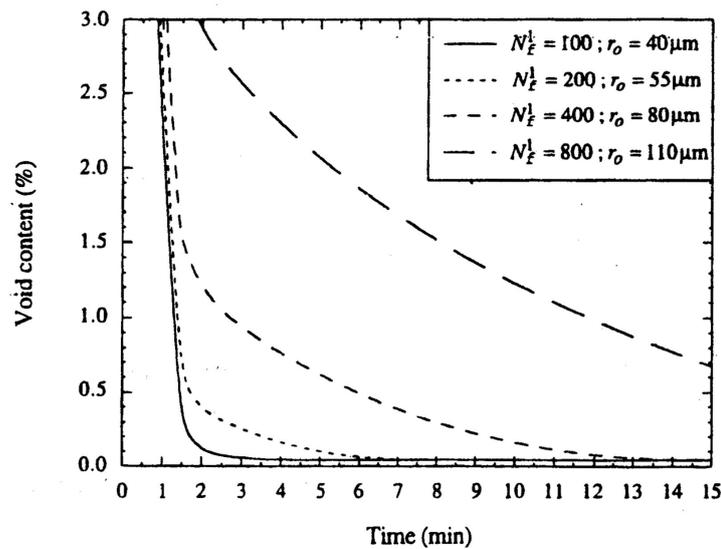


Figura 5.6 Effetto della dimensione dei fasci delle fibre di rinforzo sulla velocità di consolidamento di un CF/PA12 commingled yarn, processato a 210°C con una pressione di 10 bar; N_{f1} è il numero di fibre nel fascio più largo e r_o il raggio del fascio corrispondente [74].

È evidente che per tale modello il tempo di impregnazione è direttamente proporzionale alla viscosità della resina. La figura 5.6 mostra l'influenza delle dimensioni degli agglomerati di fibre di carbonio sulla velocità di consolidamento del CF/PA12 commingled yarn; è

evidente la riduzione del tempo di consolidamento all'aumentare del grado di miscelazione tra fibre di rinforzo e fibre di polimero.

I modelli di impregnazione possono inoltre essere utilizzati per prevedere condizioni di processo differenti che portano alla stessa percentuale di vuoti.

5.6 Long fiber thermoplastics

Per più di 15 anni i compositi termoplastici a fibra lunga (LFT) sono stati usati per applicazioni semi-strutturali nell'industria automobilistica. Il loro principale vantaggio è un buon rapporto di costo/prestazione combinato con la loro bassa densità. Una delle forze spingenti per l'utilizzo di questo tipo di materiali è l'ELV europeo (*end of life vehicle*) legislazione che promuove il riciclo, e perciò la sostituzione dei termoindurenti con i termoplastici.

L'industria automobilistica ha sempre rappresentato una spinta per lo sviluppo di nuovi materiali, processi, tecnologie di disegno e assemblaggio.

Due dei fattori che permettono l'utilizzazione di nuovi materiali più leggeri sono la processabilità ed il rapporto costo/prestazione. Gli LFT hanno già mostrato i loro vantaggi ed il continuo miglioramento delle loro tecnologie di lavorazione li rendono molto "attraenti" e competitivi.

5.6.1 Stato dell'arte

Le proprietà meccaniche dei compositi sono generalmente riferite alla lunghezza delle fibre di rinforzo. Perciò, il rapporto di forma

(rapporto tra la lunghezza della fibra ed il diametro) descrive la capacità di rinforzo.

Gli LFT differiscono nella lunghezza delle fibre in base alla specifica tecnologia di processo. In particolare le proprietà di impatto dipendono dalla lunghezza delle fibre, tuttavia la tecnologia del *compression moulding* presenta vantaggi sostanziali in termini di proprietà meccaniche rispetto alla tecnologia dell'*injection moulding*. Generalmente una fibra di lunghezza media di 5-20 mm è considerata una fibra lunga (tabella 5.1).

	Short fibre reinforced thermoplastics		Long fibre reinforced thermoplastics			Continuous fibre reinforced thermoplastics
	<1	1-5	5-25	5-50	>10	Part dimension
Fibre length in the part (mm)	<1	1-5	5-25	5-50	>10	Part dimension
Semi-finished product/ direct process	Granules short fibres	LFT-G pellets	LFT-G pellets	LFT-D, No semi- finished product	LFT-GMT, mat reinforced	Laminate
Process technology	Injection moulding		Compression moulding			Press forming
Fibre orientation in the part	3D -----		-----			----- 2D
Anisotropic effects	High	Medium	Medium	Medium	Low	Volitional

Tabella 5.1 Differenziazione dei compositi termoplastici [76]

Le prime produzioni di componenti in LFT risale alla fine degli anni '80 insieme con la lavorazione di termoplastici rinforzati con tessuti in fibra di vetro (GMT). I semi-lavorati in GMT sono più facili da maneggiare nella formatura a compressione, ma le proprietà che possono essere raggiunte con questi materiali sono limitate dalla dipendenza alla disponibilità di prodotti semi-lavorati.

I materiali semilavorati sono sviluppati e tagliati in forme richieste e predeterminate dalla forma del componente finale. Dopo il riscaldamento in un forno i semilavorati vengono trasferiti, il più delle volte mediante bracci robotici, in una pressa idraulica per realizzare il manufatto finale mediante compressione.

Nei processi con LFT-G (*long fibre thermoplastic – granules*) i semilavorati vengono forniti come fasci di fibre pre-impregnate con una matrici polimeriche. Questi pellett vengono processati in un estrusore

monovite in modo da evitare di danneggiare le fibre. Il materiale risultante viene formato per *compression moulding*. Nei processi che invece prevedono *l'injection moulding*, la lunghezza finale delle fibre è minore di quella che si ottiene mediante compressione, il che comporta proprietà meccaniche e ad impatto peggiori.

Con il passare degli anni in Europa si è consolidato un nuovo processo, detto *direct LFT process* (LFT-D): scompaiono i semilavorati ed i manufatti sono prodotti direttamente a partire dai singoli costituenti (fibre di vetro, polimeri e, se necessario, additivi). Questo tipo di processo offre un significativo risparmio sul costo dei materiali.

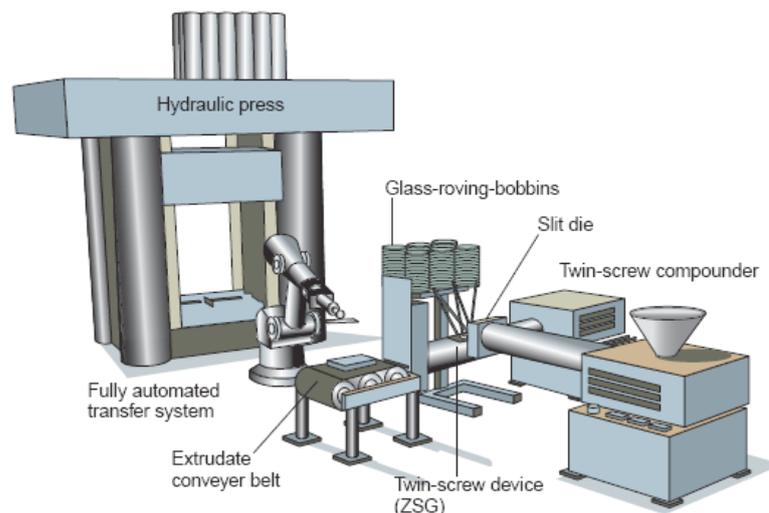


Figura 5.7 Rappresentazione schematica di un'attrezzatura per LFT-D (tratta da [76]).

L'utilizzo di questa tecnologia offre una maggior flessibilità nella scelta dei materiali, le matrici polimeriche sono scelte in base ai requisiti del manufatto direttamente durante il processo, cioè gli additivi sono selezionati tenendo conto della loro influenza sulle proprietà meccaniche e sulle proprietà del materiale legate alla specifica applicazione, come stabilità termica ed ai raggi ultravioletti (UV), adesione fibra/matrice. Ciò significa che è possibile ottenere un materiale specifico per una particolare applicazione.

In questa applicazione i polimeri termoplastici presentano notevoli vantaggi rispetto ai termoindurenti (tabella 5.2). Un'alta produttività ed una riduzione dei costi sono i principali vantaggi degli LFT, che per queste ragioni esibiscono una crescita annuale dell'8%.

Advantages	Disadvantages
Short cycle time	Impregnation difficult high viscosity of polymer resin
Toughness high damage tolerance	Tendency to creep
Low emissions	Low stiffness, low compression strength
Low sensitivity to moisture	High temperature and pressure in the process
Recyclability	Interfacial properties fibre-matrix adhesion
Unlimited storage	Crystallisation warpage
Secondary processing welding, forming	Paintability and bonding
Easy to process no chemistry	

Tabella 5.2 Confronto tra polimeri termoplastici e termoindurenti (tratta da [76])

Bibliografia

- [1] P.E.Bourban, N.Bernet - Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composite, *Composites: Part A* 32 (2001), 1045-1057
- [2] Flynn, M. S. and Belzowski, B. M - Barriers to Automotive Structural Composites: Concerns, Competition, and Competence, *Proceedings of 11th Annual ASM/ESD Advanced Composites Conference and Exposition*, Nov. (1995), pp. 517-534
- [3] Demmler, A. (1998). *Trends in Automotive Materials - Automotive Engineering International*, Dec. 1, pp. 26-27
- [4] M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report*, Eds., Kluwer, 2000
- [5] R. Krishnamoorti, R. Vaia, *Polymer nanocomposites*, ACS Symposium Series; 804
- [6] Lichtenhan et. al. *Macromolecules* 1993, 26, 2141
- [7] Lichtenhan, *Polym. Mater. Encyclopedia* 1996, 10, 7768
- [8] M. Alexandre, P. Dubois: *Material science and engineering*, 2000, 28, 1-63
- [9] T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (editors): *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, 2001, N.Y., John Wiley & Sons Ltd
- [10] B.K.G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, 1974
- [11] M. Ogawa, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1997, 70, 2593

- [12] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1017
- [13] E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, 1998, 108, 7410
- [14] C. Oriakhi, *Chem. Br.* 1998, 34, 59
- [15] D.J. Greenland, *J. Colloid. Sci.*, 1963, 18, 647.
- [16] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66, 573
- [17] R. Levy, C.W. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, 50, 442
- [18] J. Wu, M.M. Lerner, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 835
- [19] N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym.Phys.*, 1997, 35, 389
- [20] G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 64, 2211
- [21] H.G. Jeon, H.-T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson, *Polym. Bull.*, 1998, 41, 107
- [22] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31, 2493
- [23] D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 61, 1117
- [24] G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 1
- [25] M.P. Eastman, E. Bain, T.L. Porter, K. Manygoats, R. Whitehorse, R.A. Parnell, M.E. Hagerman, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 173
- [26] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 1179.

- [27] P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Mulhaupt, G. Stoppelmann, *Acta Polym.*, 1998, 49, 116
- [28] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, 1995, 33, 1047
- [29] A. Akelah, A. Moet, *J. Mater. Sci.*, 1996, 31, 3589.
- [30] P. Dubois, M. Alexandre, F. Hindryckx, R. Jerome, *J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1998, C38 511
- [31] Y.C. Ke, C.F. Long, Z.N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 1139
- [32] O.C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15 265
- [33] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 1993, 6, 1185
- [34] M.W. Noh, D.C. Lee, *Polym. Bull.*, 1999, 42, 619
- [35] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31 1755
- [36] A. Blumstein, *J. Polym.Sci.*, 1965, A3 2665
- [37] S.D. Burnside, E.P. Giannelis, *Chem.Mater.*, 1995, 7, 1597
- [38] J.W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 31
- [39] R.A. Vaia, H. Hishii, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1694.
- [40] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 7990.
- [41] A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, *Macromolecules*, 1998, 31, 8370.
- [42] A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Y. Lyatskaya, *Acc. Chem. Res.* 1999, 8, 651.
- [43] Y. Lyatskaya, A.C. Balazs, *Macromolecules*, 1998, 31, 6676.

- [44] R.A. Vaia, K. D. Kandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8080.
- [45] R.A. Vaia, K. D. Kandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2628.
- [46] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskula, D. R. Paul, *Polymer*, 2001, **42**, 9929.
- [47] H.R. Tennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer*, 2001, **42**, 9513.
- [48] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D.L. Hunter , H. Keskula, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, **43**, 5915.
- [49] C. Wan, X. Qiao, Yo. Zhang, Yi. Zhang, *Polymer testing*, 2003, **22**, 453.
- [50] T.Liu, K. P. Lim, W.C. Tjiu, K.P. Pramoda, Z. Chen, *Polymer*, 2003, **44**, 3529.
- [51] M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym.Sci.*, 1997, **66**, 1781.
- [52] K.M. Lee, C.D. Han, *Polymer*, 2003, **44**, 4573.
- [53] X.. Li, T. Kang, W. Cho, J. Lee, C. Ha: *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1306-1312.
- [54] S. Lee, H. Park, H. Lim, X.. Li, T. Kang, W. Cho, J. Lee, C. Ha: *Polymer*, 2002, **43**, 2495-2500.
- [55] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois: *Polymer*, 2002, **43**, 4017-4023
- [56] EB. Bagley, *J. Appl. Phys.* 1957, **28**, 624.
- [57] J.M. Dealey, *Melt Rheology and its role in plastic processing*, 1990, Van Nostrand Reinhold Editor, New York.

- [58] Cristopher W. M., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley VHC Editor, New York.
- [59] J. D. F. Ramsay, P. J. Lindner, *Journal of Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 4207.
- [60] F. Pignon, A. Magnin, J. M. Piau, *Phys. Rev. Lett.* 1997, **79**, 4689.
- [61] J. D. F. Ramsay, S.W. Swanton, J. J. Bunce, *Journal of Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**, 3919.
- [62] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, **30**, 4097.
- [63] J. Ren, A. S. Silva, R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3739.
- [64] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2001, **6**, 464.
- [65] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1728.
- [66] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1064.
- [67] A. Y. Malkin, *Adv. Polym. Sci.*, 1990, **96**, 69.
- [68] R. G. Larson, K. I. Winey, S. S. Patel, H. Watanabe, R. Bruinsma, *Rheol. Acta*, 1993, **32**, 245.
- [69] Meng Hou, Lin Ye and Yiu-Wing Mai. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Application* Vol. 23. No. 5, (1995).
- [70] N. Bernet, V. Michaud, P.-E. Bourban and J.-A. E. Manson. *Journal of Composite Materials*, Vol. 33, No. 8, (1999).
- [71] P.-E. Bourban, N. Bernet, J.-E. Zanetto, Jan-Anders E. Manson. *Composites: Part A*, 32 (2001), 1045-1057

- [72] N. Bernet, V. Michaud, P.-E. Bourban and J.-A. E. Manson. Composites: Part A, 32 (2001), 1613-1626
- [73] N. Bernet, M.-D. Wakeman, P.-E. Bourban and J.-A. E. Manson. Composites: Part A, 33 (2002), 495-506
- [74] M. Connor, S. Tool, J.A.E. Manson, A.G. Gibson. Journal of thermoplastic composites material. (1995). 8:1328-62
- [75] R. Ali, S. Iannace, L. Nicolais. Composites Science and Technology 63 (2003) 2217-2222
- [76] F. Henning, H. Ernst, R. Brussel. "*LFT's for automotive applications*". Reinforced Plastics 02/2005
- [77] "*FEATURE Automotive*" JEC Composites Magazine 27 (Aug/Sept 2006)
- [78] "Long fibre reinforcement drives automotive market forward". Plastics Additives & Compounding (May/Jun 2005)

Parte II

Ricerca sperimentale

Capitolo 6

Materiali e metodi

In questo capitolo sono descritti i materiali, i dispositivi ed i parametri di processo impiegati nella preparazione dei nanocompositi oggetto del presente lavoro di tesi.

6.1 Materiali

6.1.1 Polipropilene

Il polipropilene (PP) è stato prodotto per la prima volta da Giulio Natta nel 1954 mediante la polimerizzazione stereoregolare del propilene. La sua formula chimica è la seguente:

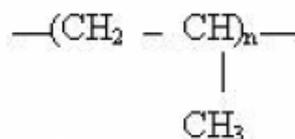


Figura 6.1 Formula chimica del polipropilene

A seconda della posizione del gruppo CH rispetto al resto della catena si possono ottenere tre tipi di polimero:

- *Atattico*: il gruppo CH si dispone in ordine casuale rispetto al piano della catena principale.
- *Isotattico*: il gruppo CH si dispone sempre dallo stesso lato rispetto al piano della catena principale.
- *Sindiotattico*: il gruppo CH si dispone alternativamente da un lato e dall'altro rispetto al piano della catena principale.

Utilizzando catalizzatori tradizionali del tipo Ziegler-Natta si possono ottenere solamente polimeri atattici ed isotattici; utilizzando nuovi tipi di catalizzatore, i metalloceni, si può produrre anche il polipropilene sindiotattico, che però trova ancora scarsa applicazione. Poiché la regolarità molecolare favorisce la cristallizzazione, il polipropilene isotattico e quello sindiotattico sono semicristallini (ed hanno proprietà meccaniche migliori) mentre l'atattico è amorfo. Grazie all'architettura specifica ed opportunamente adattata del catalizzatore è ora possibile determinare la forma fisica del polimero da esso generato e la morfologia ed il tipo di distribuzione specifica all'interno del singolo granulo. Ciò è destinato ad influire sempre maggiormente sulla scelta del processo per ottenere un determinato prodotto.

Il polipropilene utilizzato come termoplastico ingegneristico di solito è in forma di catena stereoregolare isotattica che cristallizza nella conformazione ad elica. Tutto il polipropilene commercialmente disponibile presenta piccole porzioni di segmenti atattici. Le proprietà termiche e fisiche sono influenzate dalla percentuale della parte atattica, che di solito è inferiore al 5 % in massa.

Le temperature di transizione vetrosa T_g della parte atattica ed isotattica sono rispettivamente di -6°C e -18°C . La temperatura di fusione T è di $165\text{-}175^\circ\text{C}$.

La resistenza all'impatto del polipropilene diminuisce con la riduzione della temperatura, particolarmente sotto i 10°C. Aumentando la velocità di raffreddamento del polimero fuso durante il processo, viene ridotta la dimensione dei cristalliti nell'oggetto finale, incrementando la sua resistenza all'impatto alle basse temperature. Il polipropilene è comunemente prodotto anche come copolimero (eterofasico o random), in cui il comonomero è l'etilene. Sia come omopolimero sia come copolimero il polipropilene è molto resistente all'umidità, agli acidi, agli alcali ed ai solventi. È particolarmente suscettibile alle radiazioni ultraviolette ed agli agenti atmosferici, ma la resistenza ai raggi UV può essere incrementata tramite opportuni additivi protettivi. Il polipropilene può essere lavorato tramite estrusione, stampaggio ad iniezione e soffiaggio. La copolimerizzazione con l'etilene ne aumenta la tenacità e la flessibilità, ma ne diminuisce leggermente la resistenza alla temperatura. Possono inoltre essere prodotte leghe polimeriche a base di polipropilene (per esempio mediante i processi Catalloy e Hivalloy di Basell Polyolefins). Tipici valori delle proprietà del polipropilene omopolimero e copolimero sono riportati nella tabella 6.1:

Proprietà	Omopolimero	Copolimero	Norma ASTM
Resistenza a trazione (MPa)	41-41	21.4	D 638
Allungamento (%)	100-600	300	D 638
Modulo a flessione (GPa)	1.2-1.7	0.9	D 790
Resistenza all'impatto Izod (J/m)	20-53	763	D 256
HDT sotto carico a 1.83 MPa (°C)	50-60	43	D 648
HDT sotto carico a 0.45 MPa (°C)	110-120	85	D 648

Tabella 6.1 Proprietà del polipropilene omopolimero e copolimero (tratta da [1])

6.1.2 Policarbonato/Acrilonitrile-Butadiene-Stirene

Le leghe PC/ABS sono largamente utilizzate in ambito ingegneristico per la realizzazione di elmetti, componenti elettrici ed elettronici, cruscotti, pannelli per auto e pomelli, alloggiamenti per luci posteriori auto. Per l'appropriata combinazione di due componenti i cui parametri costituiscono il giusto compromesso tra le caratteristiche principali dei singoli polimeri componenti la lega. L'ABS è un tecnopolimero molto utilizzato per le blend in quanto con la sua struttura molecolare composta ben si presta all'associazione con altre catene polimeriche. Il policarbonato presente nella lega migliora la resistenza termica e la durezza; esalta la resistenza a trazione e resilienza, mentre rispetto al PC tal quale risulta migliorata la processabilità.

6.1.3 Additivi, cariche e rinforzi

Al fine di migliorare certe proprietà del materiale, il polipropilene può essere opportunamente caricato con sostanze riempitive (o fillers: talco, mica, carbonato di calcio) o di rinforzo (fibre di vetro). Ognuno di essi aggiunge una proprietà specifica alla formulazione del materiale. Le cariche minerali sono comunemente utilizzate in articoli prodotti per stampaggio per ridurre il costo e prevenire il ritiro in fase di raffreddamento, le fibre invece portano ad un aumento delle proprietà meccaniche tale da rendere il polipropilene adatto per applicazioni strutturali. L'effetto esercitato sul polimero da alcuni tipi di carica è presentato nella tabella 6.2:

	Talco	Mica	CaCO ₃	Fibre di vetro
Vantaggi	Riduzione costi	Aumento modulo a flessione	Aumento modulo a flessione	Aumento resistenza a trazione
	Aumento rigidità	Aumento HDT		Aumento resistenza all'impatto
	Aumento resistenza al calore Stabilità dimensionale	Aumento resistenza a trazione Stabilità dimensionale		Aumento modulo a flessione Aumento HDT
Svantaggi	Diminuzione resistenza all'impatto	Diminuzione resistenza all'impatto Colorazioni indesiderate	Suscettibilità all'attacco acido Diminuzione resistenza a trazione e compressione Diminuzione allungamento a rottura	Diminuzione allungamento a rottura Anisotropia Ritiro differenziato nelle varie direzioni Abrasione apparecchiature di lavorazione

Tabella 6.2 Effetto dei vari tipi di carica sulle proprietà del polimero.

I materiali impiegati nel settore automobilistico sono usualmente leghe polimeriche e vengono caricati con talco o fibre di vetro. Il PP caricato con materiali inorganici ha guadagnato la fiducia dei produttori di automobili in quanto presenta eccellenti prestazioni, riciclabilità e flessibilità di progetto e di processo. Scegliendo il riempitivo appropriato, il tipo di PP e la tecnologia di compounding è possibile progettare prodotti che hanno proprietà tipiche dei polimeri ingegnerizzati, promuovendo il PP da termoplastico “commodity” a polimero in grado di competere con tecnopolimeri a maggiori prestazioni.

Come risultato è stato sviluppato un elevato numero di formulazioni (grado) di PP rinforzato e caricato che stanno trovando largo impiego in varie applicazioni.

Il *talco* è la carica inorganica più utilizzata nel PP da più di trent'anni. La sua continua crescita è anche dovuta al fatto che i fornitori hanno cercato di offrire talco dotato di prestazioni sempre più elevate. Il controllo della dimensione delle particelle e della loro distribuzione, della purezza, del rapporto di forma e del colore ha consentito ai fornitori di PP di progettare prodotti caricati fino al 40 % in peso di talco. La superficie del talco viene solitamente trattata per aumentarne l'adesione col PP e soprattutto per evitare un eccessivo assorbimento d'acqua che a volte può essere considerevole ed influire negativamente sull'aspetto superficiale e sull'adesione alla matrice. Sono disponibili anche numerosi agenti accoppianti commerciali che portano ad un notevole incremento delle proprietà meccaniche del polimero caricato talco. La matrice di PP può essere costituita sia da omopolimero che da copolimero. La percentuale di talco impiegata comunemente varia dal 10 al 40 % in peso. I prodotti caricati hanno elevata rigidità, buon aspetto estetico, basso coefficiente di espansione termica e quindi modesto ritiro, elevata resistenza al graffio ed a certi agenti chimici aggressivi. Si può anche ottenere una certa resistenza all'impatto utilizzando riempitivi trattati in superficie ed un'opportuna matrice di PP, ma a spese della rigidità. Così diventa critico ottenere un buon bilanciamento di entrambe. Il modulo di rilassamento a flessione aumenta molto con l'aggiunta di talco a discapito di una lieve diminuzione della resistenza a trazione. La temperatura d'uso ed il ritiro nello stampo migliorano.

Il PP caricato talco ha basso peso specifico e combina un'eccellente resistenza chimica ad un costo modesto. Di solito i prodotti ottenuti per stampaggio presentano una lieve anisotropia delle proprietà meccaniche nella direzione parallela e perpendicolare al flusso. Zihlif e Ragosta [2] hanno eseguito studi sulle proprietà meccaniche a diverse temperature del PP caricato talco. Essi hanno evidenziato un incremento del modulo

di rilassamento ed un calo della tensione di snervamento all'aumentare della percentuale di talco. Tali effetti diventano più blandi se si innalza la temperatura di prova. L'incremento della rigidità col contenuto di talco è dovuto alla struttura del composito, che è caratterizzato da una buona dispersione di cristalli di talco longitudinali associata ad una certa orientazione che aumenta con la percentuale di riempitivo. Si nota anche un incremento di tenacità con la percentuale di talco attribuito principalmente all'esistenza di aggregati rigidi od a qualche modifica della struttura cristallina della matrice di PP. Tale comportamento è stato comunque osservato solamente per polimeri semicristallini caricati con particelle solide disperse. Immagini ottenute al microscopio ottico a scansione (SEM) hanno mostrato che le particelle di talco e le morfologie tipiche della deformazione plastica hanno un'orientazione parallela alla direzione della cricca ed è proprio questo che provoca l'incremento di rigidità e tenacità. Inoltre le caratteristiche della deformazione plastica sono più pronunciate a temperatura ambiente. La dipendenza del carico di snervamento dalla velocità di deformazione può essere descritta dall'equazione di Eyring.

Il *carbonato di calcio* ($CaCO_3$) è un'altra carica minerale comunemente utilizzata col PP. Anch'esso è fornito insieme con opportuni rivestimenti chimici e speciali agenti accoppianti progettati per sistemi polimerici specifici. La dimensione delle particelle varia da 0.8 a 40 μ e la quantità presente nel polimero è solitamente pari al 20-40 % in peso. Il carbonato di calcio, rispetto alla stessa percentuale di talco, fornisce al PP una migliore tenacità all'impatto ed un modulo di rilassamento ed una resistenza a trazione leggermente inferiori.

Le *miche* sono utilizzate nel PP principalmente come agenti di rinforzo. A causa del loro elevato rapporto di forma, conferiscono un modulo a flessione, una rigidità ed una durezza superiori a quelli del

talco o del carbonato di calcio. Per questo, oltre al fatto di conferire una certa stabilità termica, la mica trova applicazione come carica in molti componenti automobilistici sottocofano. Poiché la mica ha colore scuro, il suo impiego è limitato a parti in cui il lato estetico non è critico.

Le *fibre di vetro* sono l'agente di rinforzo più utilizzato per migliorare le prestazioni strutturali dei polimeri termoplastici. Esse devono essere opportunamente trattate con sostanze chimiche che migliorino l'adesione con la matrice e le proteggano dalla tendenza alla rottura che avviene normalmente durante il processo di fabbricazione ed ogni successiva manipolazione. Tipicamente un PP rinforzato vetro presenta un miglioramento di resistenza a trazione, rigidità e temperatura di utilizzo. Per questo alcuni tipi di PP rinforzati con fibre di vetro hanno sostituito con successo i tecnopolimeri in molte applicazioni. La ricerca nel campo dell'adesione tra fibra e matrice è di notevole interesse. La tecnologia di compounding è stata inoltre esaminata approfonditamente per comprendere l'effetto della distribuzione della lunghezza delle fibre sulle proprietà meccaniche del composito finale. Poiché le fibre di vetro possono essere danneggiate sotto forti sollecitazioni di taglio durante il compounding e lo stampaggio ad iniezione, l'adeguato progetto della vite dell'estrusore è essenziale per la riproducibilità delle prestazioni del prodotto.

Alcuni studi hanno mostrato che l'efficienza del rinforzo risulta compromessa se esso non mantiene una certa lunghezza critica, per cui un attento controllo del processo diventa strettamente necessario. Benché utilizzando le cariche minerali ed i rinforzi si ottengano proprietà uniche, ci sono comunque dei limiti. Nei sistemi ad alta percentuale di riempitivo si può avere un'elevata disuniformità delle proprietà meccaniche causata da una cattiva dispersione durante il processo di

compounding. Per questo è stata intensificata la ricerca nel campo dei compound e degli agenti accoppianti.

I materiali aggiunti in basse concentrazioni, ma con effetti notevoli, sono definiti additivi. Molti importanti cambiamenti nell'aspetto e nelle prestazioni del PP possono essere ottenuti con piccole frazioni di additivi. Per esempio i pigmenti forniscono il colore, gli antiossidanti migliorano la stabilità all'invecchiamento dovuto al calore e gli additivi polari possono aumentare l'adesione dell'interfaccia con il PP[3].

6.1.4 Materiali utilizzati

6.1.4.1 Polipropilene

Il polipropilene utilizzato in questo lavoro è il **Moplen HP500J** un omopolimero fornito dalla Basell Polyolefins con melt flow index (MFI) (230°C/2.16 kg) pari a 3.2 g/10 min. Presenta un'elevata resistenza unita ad una buona processabilità, ideale per stampaggio ad iniezione. La densità è di 0,9 g/cm³ ed ha un modulo di 1500 MPa. Il punto di fusione è compreso tra i 165 e i 170°C.

6.1.4.2 PP- "grafted"-anidride maleica (PPgMA)

E' utilizzato come compatibilizzante tra il polipropilene e le nanocariche. L'anidride maleica migliora l'adesione con sostanze idrofilliche come le fibre di vetro e le argille [10].

Il PPgMa utilizzato è il Polibond 3200 prodotto dalla Crompton Corp. con l'1% in peso di anidride maleica, melt flow index 115 g/10 min (230°C/2.16 kg), densità pari a 0,91 g/cm³ e una temperatura di fusione di 160 - 170°C.

6.1.4.3 Lega Policarbonato/Acrilonitrile-Butadiene-Stirene (ABS)

E' stata selezionata una lega di Policarbonato (PC) e Acrilonitrile-Butadiene-Stirene (ABS), sono stati approvvigionati due gradi: da estrusione (Cycloy C3100 di seguito indicato con C3100) e uno a basso CTE e alto modulo, con nanocariche (Cycloy XCM850 di seguito indicato con XCM850) della GE Plastics.

Di seguito si riportano due tabelle con le principali proprietà dei due polimeri.

Cycloy C3100			
Proprietà	Valore	Unità	Standard
Tensile Modulus	2200	MPa	ISO 527
Tensile Stress, break	45	MPa	ISO 527
Tensile Strain, break, 5 mm/min	74	%	ISO 527
Flexural Stress, yield, 2 mm/min	78	MPa	ISO 178
Flexural Modulus, 2 mm/min	2100	MPa	ISO 178
Density	1,15	g/cm ³	ISO 1183
Mold Temperature	240-260	°C	-
Die Temperature	220-240	°C	-
Water absorption, (23°C/sat)	0,6	%	ISO 62

Tabella 6.3 Principali proprietà Cycloy C3100

Cycloy XCM850			
Proprietà	Valore	Unità	Standard
Tensile Modulus	4650	MPa	ISO 527
Tensile Stress, break	45	MPa	ISO 527
Tensile Strain, break, 5 mm/min	15	%	ISO 527
Flexural Stress, yield, 2 mm/min	105	MPa	ISO 178
Flexural Modulus, 2 mm/min	4450	MPa	ISO 178
Density	1,3	g/cm ³	ISO 1183
Melt Temperature	260-290	°C	-
Melt Flow Rate, 260°C/5.0 kgf	7	g/10min	ASTM D1238
Water absorption, (23°C/sat)	0,2	%	ISO 62

Tabella 6.4 Principali proprietà Cycloy XCM850

6.1.4.4 Nanopolveri e Carbonato di calcio

Sono state selezionate ed utilizzate nel melt compounding di nanocompositi quattro tipi diversi di montmorilloniti organo-modificate commerciali: la **DELLITE 67G** e la **DELLITE 72T** della *Laviosa*, il **NANOFIL SE 3000** ed il **NANOFIL 5** della *Sud-Chemie*. La **DELLITE 67G**, così come la **Dellite 72T**, è una nanoclay derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con un elevato contenuto di sale ammonico quaternario di di (sego idrogenato) dimetil ammonio) Fig. 6.2; la differenza tra le due consiste proprio nella differente concentrazione di esso. La densità è di 1,7 g/cm³.

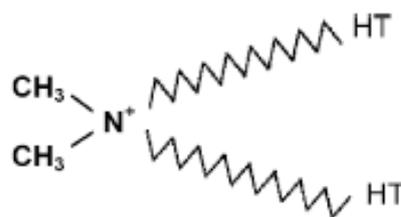


Figura 6.2 Struttura chimica del cloruro di di (sego idrogenato) dimetil ammonio

Il Nanofil SE3000 prodotta dalla Sud Chemie, è una bentonite modificata. L'argilla è sotto brevetto e la casa produttrice non ha ancora reso noto il modificante organico.

È stata infine approvvigionato una montmorillonite sodica non modificata utilizzata, Cloisite Na⁺ della *Southern Clay*.

Il carbonato di calcio (CaCO₃), con una densità di 2,93 g/ml, è stato reperito dalla Sigma Aldrich (prodotto numero 202932)

6.1.4.5 Fibre di vetro

Sono stati selezionati ed utilizzati per la realizzazione dei compositi due tipologie di tessuti di vetro: VR31 e VR47 prodotti dalla Teximpianti. Entrambi presentano una densità di 2,54 g/m³, modulo di Young di 74 GPa e coefficiente di Poisson pari a 0,22. La differenza tra i due tessuti è il tipo di armatura: il VR31 presenta un'armatura tipo TELA in cui ogni filo di trama è intrecciato con tutti i fili di ordito e viceversa. Tale armatura conferisce al tessuto ottima planarità, costanza di spessore ed eccellente stabilità dei fili, ma è scarsamente deformabile. Il VR47 presenta invece un'armatura di tipo TWILL 3/1 in cui un filo di ordito passa sopra 3 fili di trama e viceversa; queste armature sono caratterizzate da una linea diagonale spigata e presentano un intreccio più sciolto e flessibile della tela, con buona deformabilità, ma ridotta stabilità.

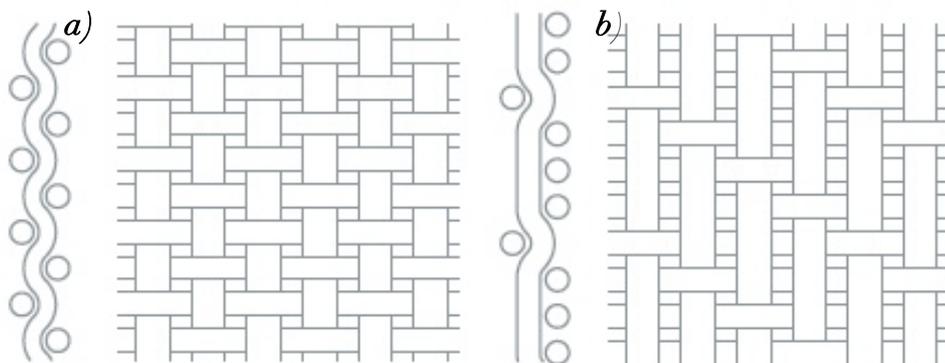


Figura 6.3 Tipologie di armatura dei tessuti di vetro selezionati: a) Tela e b) Twill 3/1

Tessuto	Spessore (mm)	Peso (g/m ³)
VR31	0,25	260
VR47	0,22	290

Tabella 6.5 Caratteristiche dei tessuti di vetro selezionati

6.2 Metodi

6.2.1 Polipropilene nano composito

I nanocompositi sono difficili da produrre utilizzando le convenzionali tecniche di processo come estrusione e miscelazione. Per sopperire a tale limite, la modifica delle nano particelle o l'uso di compatibilizzanti può essere un punto chiave. In particolare, nel caso del PP è di solito necessario utilizzare un compatibilizzante come il polipropilene modificato (*grafted*) con anidride maleica (PPgMA) [4].

Ci sono due fattori importanti per il raggiungimento dell'intercalazione e/o esfoliazione dei silicati stratificati: (1) il compatibilizzante deve essere miscibile con la matrice di polipropilene, e (2) esso dovrebbe includere una certa quantità di gruppi funzionali polari in una molecola. In generale, il polipropilene modificato con anidride maleica (MA) soddisfa i due requisiti ed è spesso utilizzato come compatibilizzante per nanocompositi a base di polipropilene. L'unico inconveniente è legato all'abbassamento delle proprietà meccaniche sono causa della scissione della catena durante l'innesto.

Nanocompositi preparati utilizzando montomorilloniti organomodificate mostrano una migliore resistenza, modulo, temperatura di distorsione e di proprietà barriera. A dispetto di molti interessanti miglioramenti nelle proprietà fisiche e meccaniche del sistema nano composito polimero/argilla, un significativo svantaggio (bassa fracture toughness), ha limitato notevolmente il loro impiego in applicazioni

ingegneristiche. Lertwimolnun et al. [5] hanno dimostrato che un miglioramento del grado di dispersione si ottiene per concentrazioni di PPgMA superiori al 10% in peso. Nessun ulteriore miglioramento rispetto alla dispersione di nanoparticelle è osservato per un contenuto di PPgMA superiore al 25% in peso. Lo stato di intercalazione è globalmente influenzato da parametri di processo. Aumentando di sforzi di taglio, il tempo di miscelazione e diminuendo la temperatura di miscelazione comporta un miglioramento del grado di intercalazione e/o esfoliazione dei silicati.

La caratterizzazione reologica è un metodo efficace per confrontare il diverso livello di intercalazione e/o esfoliazione [6]. Wang et al. [7] hanno studiato la capacità di intercalazione del PPgMA. Oltre alla polarità, il peso molecolare, che determina la viscosità del PPgMA, anche svolge un ruolo fondamentale nell'effettiva dispersione degli agglomerati di argilla. Il PPgMA con basso peso molecolare e superiore melt flow index (MFI) deve essere processato ad una più bassa temperatura di miscelazione per generare un alto sforzo di taglio e mantenere un livello ragionevole di torque nel miscelatore. Misure reologiche della viscosità complessa hanno anche dimostrato che PPgMA con un basso peso molecolare ed un elevato contenuto di MA ha portato ad una migliore interazione con l'argilla. Tuttavia, il basso peso molecolare del PPgMA abbassa il miglioramento della proprietà meccaniche e termiche del PP/PPgMA/clay.

6.2.1.1 Preparazione dei nanocompositi PP

I nanocompositi sono stati ottenuti mediante un processo di compound con l'utilizzo di un miscelatore batch con volume di 50 cm³ e con rotori controrotanti, in cui sono stati aggiunti nell'ordine prima pellets di PP puro e PPgMA, successivamente sono state aggiunte le

nanocariche in varie percentuali in peso (1, 3, 5, 7%). La temperatura utilizzata è stata di 170°C; la velocità di rotazione dei rotori, di 70 rpm. La durata dell'intero processo è stata di 10 min. Prima di tali processi i materiali sono stati essiccati in stufa, sotto vuoto, ad una temperatura di 90°C e per un tempo di 12 ore.

Per le nano polveri è stato rilevato che il 99% dell'acqua assorbita viene persa dopo un periodo di 30 minuti alla temperatura di 90°C. Per questo motivo si è scelto di adottare un periodo di essiccamento minore per la cloisite e di effettuarlo solo poco prima il *mechanical blending* di quest'ultima con la matrice polimerica. Ciò consente di minimizzare gli effetti che l'esposizione a T relativamente elevata della cloisite ha sul gap interstratico, che tende infatti a ridursi ad alta T, con conseguenze negative sul processo di intercalazione.

Di seguito sono riportati i valori della torque e della temperatura all'equilibrio durante il processo di miscelazione.

Clay (%wt)	0% PPgMA		10% PPgMA		15% PPgMA		25% PPgMA	
	TQ[Nm]	T [°C]	TQ[Nm]	T [°C]	TQ[Nm]	T [°C]	TQ[Nm]	T [°C]
0	9,02	191,0	5,89	188,6	5,29	188,0	4,04	185,0
1	6,84	190,7	5,46	188,3	7,41	188,0	7,06	189,2
3	6,81	190,1	7,68	187,8	4,93	186,1	6,86	189,0
5	6,48	190,1	7,46	188,1	4,76	185,8	6,78	189,0

Tabella 6.6 Valori di torque e temperatura delle miscele all'equilibrio

6.2.1.2 Preparazione di nanocompositi PP con aggiunta di carbonato di calcio

I nanocompositi caricati con carbonato di calcio sono stati ottenuti mediante un procedimento analogo a quello utilizzato per i nanocompositi PP. In un primo tempo sono stati aggiunti il PP ed il PPgMa, successivamente la nanocarica, in varia percentuale in peso (3, 5, 7%) e, dopo un breve tempo, circa 3 min necessario alla miscelazione della nanocarica, è stato aggiunto il carbonato di calcio di dimensione

granulometrica dell'ordine del micron in varia percentuale in peso (15, 18, 20, 22%). In tutto, il processo ha avuto la durata di 10 min. La temperatura del miscelatore è stata di 170°C, mentre la velocità di rotazione, 70 rpm. Anche in questo caso i materiali sono stati tutti essiccati in stufa sotto vuoto a 90°C per un tempo di 12 ore. Di seguito sono riportate le composizioni delle miscele preparate con il polipropilene.

<i>Blend</i>	<i>PPgMA (wt %)</i>	<i>Clay (wt %)</i>	<i>CaCO₃(wt %)</i>
AAA	0	0	0
AAB	10	0	0
AAC	15	0	0
AAD	25	0	0
AAE	0	1	0
AAF	0	3	0
AAG	0	5	0
AAH	10	1	0
AAI	10	3	0
AAK	10	5	0
AAL	15	1	0
AAM	15	3	0
AAN	15	5	0
AAO	25	1	0
AAP	25	3	0
AAR	25	5	0
AAS	15	7	0
AAT	15	0	15
AAU	15	0	18
AAV	15	0	20
AAW	15	0	22
AAX	15	3	15
AAZ	15	5	15
AAZ	15	7	15
ABA	15	0	30
ABB	15	0	40
ABC	15	0	50

Tabella 6.7 Composizioni preparate per questo lavoro

6.2.1.3 Preparazione del PP nano/micro- e micro-composito con estrusore

Alcune delle composizioni su riportate sono state preparate anche in estrusore bivate controrotante con testa piana e con l'ausilio di una calandra, al fine di ottenere strisce di polimero a spessore controllato da poi utilizzare per la realizzazione del composito in fibra di vetro. Il profilo di temperatura utilizzato è stato il seguente: 140-155-165-180 °C. La velocità dei rotori è stata impostata a 70 rpm.

In particolare le composizioni realizzate con tale metodologia sono: AAC, AAZ, ABA, ABB, ABC. Gli spessori conseguiti sono: 300, 400 e 500µm.

6.2.2 Compression Moulding

Il polimero nanocaricato ottenuto tramite compound è stato utilizzato per produrre provini a forma di osso di cane con una pressa **Collin** mediante stampi a cornice. I parametri di processo di questa apparecchiatura sono stati ottimizzati per ottenere provini con le caratteristiche prescritte dalla norma ASTM D 638.

Con questa stessa tecnologia le miscele di PP e la blend PC/ABS sono state trasformata in film per la successiva realizzazione dei compositi in fibra di vetro. Si è quindi valutato l'effetto dei parametri di processo (tempo, temperatura e pressione) sulla distribuzione degli spessori del film termoplastico.

6.2.3 Modifica della Cloisite Na⁺ [8]

La montmorillonite è stata gradualmente aggiunta ad una soluzione di *hexadecyltrimethylammonium bromide* (16Me⁺Br) preparata

precedentemente, disciolta in acqua distillata a 80°C, e la sospensione risultante è stata mescolata vigorosamente per 4 ore.

La MMT così trattata, un precipitato bianco, è stata lavata ripetutamente con acqua calda deionizzata per eliminare il residuo di $16\text{Me}^+\text{Br}^-$. Il filtrato è stato titolato con AgNO_3 0.1 mol/l fino a quando si è formato precipitato di AgBr al fine di garantire la completa rimozione degli ioni bromuro. Il prodotto è stato posto in stufa a vuoto a 80°C per 12h. Il prodotto essiccato è stato poi selezionato con un setaccio di 325 mesh per ottenere la montmorillonite organofilica (OMT)

6.2.4 Film stacking

Per la realizzazione dei compositi in fibra di vetro è stata utilizzata la tecnica del *film stacking*. Essa consiste nell'alternare strati di rinforzo con i film delle matrici polimeriche precedentemente preparati.

Gli strati di film di polimero sono stratificati insieme alle fibre di rinforzo e l'impregnazione si ottiene applicando calore e pressione; tale pressione deve essere tale da forzare il flusso del fuso polimerico all'interno del rinforzo. A causa dell'elevata viscosità dei polimeri è necessario applicare pressioni elevate ad alte temperature per tempi lunghi per ottenere una buona impregnazione. L'utilizzo di pressioni elevate può non essere sempre vantaggioso, infatti oltre un certo valore di pressione può avvenire la compattazione delle fibre rendendo l'impregnazione difficoltosa. Inoltre temperature e tempi troppo elevati possono portare all'insorgere di fenomeni degradativi della matrice, mentre, al contrario, temperature troppo basse e tempi brevi non consentono un'impregnazione completa.

Spesso, come fibre di rinforzo con questa tecnica si utilizzano tessuti intrecciati che sono meno sensibili ai fenomeni di distorsione durante la

fase impregnazione. Inoltre, i materiali preparati con il film stacking possono essere utilizzati in processi continui come la laminazione.

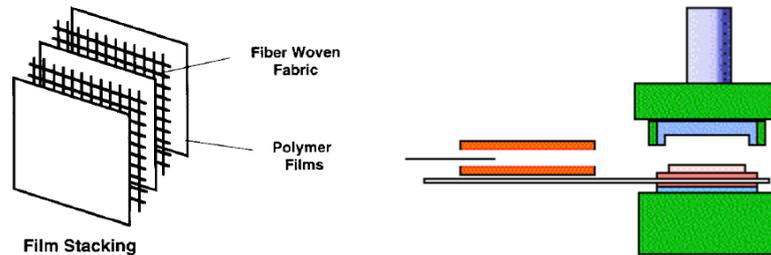


Figura 6.4 Disegno esplicativo del processo di Film Stacking

Ad impregnazione avvenuta si raffredda lo stampo e si ottiene il consolidamento del composito. Con tale tecnica è possibile controllare la composizione del prodotto, la temperatura, il tempo e la pressione utilizzati durante il processo.

6.2.5 Tecniche di caratterizzazione

I materiali preparati come descritto nel presente capitolo sono stati sottoposti ad una completa caratterizzazione per determinare le proprietà morfologiche, chimico-fisiche e strutturali dei materiali realizzati.

I paragrafi seguenti descrivono gli apparati ed i parametri di test adottati.

6.2.5.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

La valutazione del contenuto effettivo in peso di silicati negli ibridi processati per *melt compounding* è stata effettuata mediante analisi termogravimetrica utilizzando una termobilancia *TA Instruments TGA 2950*. Scansioni in temperatura da 30°C a 700°C con rampa di riscaldamento di 10°C/min in azoto sono state effettuate sulle argille

organo-modificate, sulla matrice pura e su tutti gli ibridi polimero-silicato, preventivamente essiccati.

6.2.5.2 *Analisi al calorimetro a scansione differenziale (DSC)*

Al fine di investigare l'effetto delle diverse composizioni delle miscele sul grado di cristallinità, sono state effettuate delle prove al calorimetro a scansione differenziale (DSC) 2920 della TA instruments con raffreddamento ad azoto liquido.

Su tutti i campioni preparati è stato eseguito un doppio scan da -30 a 210°C con una rampa di 5°C/min. per il polipropilene, mentre per il PC/ABS è stata effettuata una scansione da 30 a 300°C. Per valutare il grado di cristallinità è stata utilizzata la seguente equazione [16]:

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \cdot 100$$

dove ΔH è il calore di cristallizzazione del campione analizzato [J/g] e ΔH_{100} è un valore di riferimento che rappresenta il calore di cristallizzazione di un polimero al 100% cristallino. Per il PP questo valore è 209 J/g [17]. Il calore di cristallizzazione dei campioni è stato misurato dopo la fusione in modo da eliminare la storia termica e meccanica.

6.2.5.3 *Analisi XRD*

Il grado di intercalazione e/o esfoliazione è stato valutato utilizzando la tecnica della diffrattometria ai raggi X (XRD). Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente mediante Philips 1710 Powder Diffractometer utilizzando una radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata Ni di lunghezza

d'onda 1.54Å. I dati sono stati raccolti automaticamente con una scanning rate di 0.6°/min con passi di 0.01°/s.

Tale tecnica è stata altresì utilizzata per valutare il grado di modifica della Cloisite Na⁺.

6.2.5.4 Analisi dinamico meccanica

I materiali polimerici presentano diverse transizioni associate in generale a moti di natura rotazionale e traslazionale di segmenti molecolari, localizzati oppure a medio raggio, definiti rilassamenti. Dal momento che le transizioni associate a questi moti molecolari sono fortemente influenzate da fattori cinetici piuttosto che da soli fattori termodinamici, esse vengono definite transizioni di rilassamento. Da un punto di vista pratico, le transizioni nei polimeri ne influenzano le proprietà termiche, meccaniche, ottiche, elettriche e di trasporto.

La più nota transizione di rilassamento in un materiale polimerico è la *transizione vetrosa*; l'analisi dinamico meccanica costituisce un mezzo di indagine estremamente efficace per una visualizzazione chiara della temperatura di transizione vetrosa di un polimero.

L'analisi dinamico-meccanica è stata effettuata utilizzando uno strumento Triton DS6000 DETA della TRITON TECHNOLOGY. Le prove sono state condotte impiegando la geometria *Single Cantilever Bending*, tale scelta è stata fatta poiché tale geometria risulta essere la più adeguata per valutare le proprietà dei polimeri in un range di temperatura che comprende la T_g . La modalità di prova scelta è stata la temperature/time scan: sono state effettuate scansioni in temperatura ad una singola frequenza fissata, da -50 a 150°C, con velocità di riscaldamento di 4°C/min. Con questa modalità si effettuano prove ad una frequenza costante fissata di 1 Hz rilevando gli andamenti dei

parametri dinamico-meccanici in funzione del tempo e della temperatura.

La caratterizzazione dei compositi è stata condotta utilizzando la geometria *three point bending*.

6.2.5.5 Caratterizzazione reologica

Le proprietà di flusso sui campioni allo stato fuso sono state misurate utilizzando un reometro rotazionale ARES (Rheometrics, Inc.), utilizzando una geometria a piatti paralleli (diametro dei piatti 25mm, gap 0.1mm) alla temperatura di 200°C per il PP e di 240-260-280-300°C per il PC/ABS. Il test è stato eseguito in regime stazionario ed è stata valutata la viscosità lineare al variare della velocità di shear.

I dati risultanti dalle prove sulle miscele di PP sono stati poi fittati utilizzando il modello teorico di Carreau-Yasuda [5,6,9]

6.2.5.6 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Sulla montmorillonite modificata e sui residui (in azoto e aria) del Cypcoloy XCM850, è stata effettuata l'analisi alla spettroscopia infrarossa. Tale tecnica è basata sull'interazione tra radiazione elettromagnetica e la materia. L'assorbimento che scaturisce da questa interazione è legato ai seguenti fenomeni:

- rotazione delle molecole intorno ai loro assi
- vibrazione degli atomi intorno alle loro posizioni di equilibrio
- eccitazione degli elettroni

Questo fenomeno è dovuto alla capacità delle radiazioni IR di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, entrando in risonanza con essi; ciò si verifica quando la radiazione possiede una frequenza

uguale o multipla di quella naturale del legame. I modi in cui una molecola può vibrare sono due:

- *stretching* (stiramento): variazione della lunghezza dei legami; può essere simmetrico (se i legami si accorciano o si allungano contemporaneamente) o asimmetrico (se un legame si allunga mentre l'altro si accorcia)
- *bending* (piegamento): variazione degli angoli di legame; può essere nel piano o fuori dal piano, a seconda che le vibrazioni dei legami avvengano in uno stesso piano o no. Il bending nel piano può essere scissoring o rocking; quello fuori dal piano può essere twisting o wagging. Inoltre, perché una radiazione IR venga assorbita, è necessario che essa provochi una variazione del momento di dipolo, cioè della polarità della molecola.

Il campione, se è solido, viene posto nello strumento sotto forma di pasticca con bromuro di potassio (KBr), che, come tutti i solidi ionici che non hanno legami covalenti, è trasparente all'infrarosso. La pasticca si prepara mescolando una punta di spatola del campione con il bromuro di potassio in un mortaio di agata (in modo che il rapporto campione/KBr sia circa 4/1) e pressando una piccola quantità della miscela ottenuta alla pressione di circa 5 atm. Dopo averla preparata, la pasticca viene inserita nello strumento e attraverso il computer collegato ad esso si dà inizio all'analisi. Dopo pochi secondi si ottiene lo spettro.

Le prove sono state eseguite mediante uno spettrometro Nexus Nicolet collegato ad un microscopio Nicolet continuum IR. Le prove sono state condotte in assorbanza.

6.2.5.7 Caratterizzazione meccanica

Le blend di PP con nanoclay e CaCO_3 ed i compositi in fibra di vetro sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica. In particolare sulle matrici di PP sono state effettuate prove di *trazione* secondo la norma ASTM D638. Dei compositi sono state invece analizzate le caratteristiche a *flessione* (norma ASTM D790) e gli sforzi di taglio interlaminari mediante la *Short Beam Strength* (SBS) secondo la norma ASTM D2344.

La più comune prova sui materiali è quella di trazione. Un provino, di forma e dimensioni unificate (ma talvolta si deroga alle dimensioni, ferma restando la forma) viene ammorsato tra le ganasce della macchina di prova e sottoposta ad un carico crescente. ottiene così una curva carico-spostamento. Dividendo il carico per la sezione retta del provino e lo spostamento per il suo tratto utile abbiamo la curva sforzo-deformazione. In questo modo si rendono le proprietà del materiale indipendenti dalle dimensioni del provino. Il tratto iniziale della curva si dice elastico e la deformazione elastica viene recuperata dal provino se il carico viene rimosso; fin quando lo sforzo è proporzionale alla deformazione il provino si trova nel campo ad elasticità lineare, all'aumentare della deformazione il provino passa nel campo della deformazione elastica non lineare e poi in quello della deformazione plastica. Quest'ultima rimuovendo il carico non viene recuperata dal provino. Le curve sforzo deformazione possono avere andamento molto differente a seconda delle caratteristiche del materiale testato e quindi delle dimensioni relative dei tre tipi di deformazione descritti. La pendenza del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione rappresenta il modulo elastico. Il massimo della curva individua lo tensione di snervamento se il materiale ha comportamento duttile o lo sforzo massimo se il materiale ha comportamento fragile. Per il calcolo del

modulo elastico è stato utilizzato un estensometro in grado di effettuare misure accurate di deformazione.

La prova a flessione permette di determinare il modulo di Young e stimare la tensione di rottura di materiali fragili; tale tensione deve essere indicata come tensione di rottura a flessione σ_{rf} . Nella prova *a tre punti* i provini vengono vincolati con due appoggi nella parte inferiore e caricati al centro da un cuneo solidale alla traversa mobile della macchina. Nel corso della prova si misurano lo spostamento della traversa, coincidente con la freccia in mezzeria, e il carico applicato. Poiché la tensione varia linearmente lungo lo spessore, lo snervamento viene raggiunto inizialmente solo in un sottile strato superficiale; superato il campo elastico, inoltre, gli spostamenti misurati non possono essere utilizzati per calcolare le deformazioni e l'unica informazione utile è la forza a rottura F_r . La tensione massima agisce in mezzeria sulla superficie del lato teso. Nel di flessione a tre punti essa può essere espressa mediante la formula di Navier:

$$\sigma = \frac{M h}{I 2} = \frac{Fl/4}{bh^3/12} \frac{h}{2} = F \frac{3l}{2bh^2}$$

dove l è lunghezza utile (la parte tra gli appoggi), b la larghezza della sezione, h l'altezza della sezione. Il modulo di Young può essere valutato in questo modo:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta F}{\Delta Y} \frac{l^3}{4bh^3}$$

dove Y è la freccia in mezzeria.

Al fine di quantificare la resistenza offerta dall'interfaccia tra una lamina e l'altra, sono state condotte prove di resistenza interlaminare "short-beam". Questa prova è codificata nella normativa ASTM D2344.

La configurazione di prova è quella della flessione a 3 punti con una distanza tra gli appoggi molto ridotta, pari a 4 volte lo spessore del provino. La velocità di spostamento della traversa è stata fissata a 1 mm/min. Il valore di resistenza è calcolato a partire dal valore del carico P_l al quale si verifica la prima delaminazione secondo l'equazione seguente:

$$F_{sbs} = 0,75 \cdot \frac{P_l}{b \cdot h}$$

in cui b è la larghezza e h l'altezza del provino.

Capitolo 7

Risultati e discussione

In questo capitolo sono riportati i risultati delle caratterizzazioni effettuate sui nano- e nano/micro- compositi a matrice polipropilenica, e sui compositi in fibra di vetro preparati con tali matrici ed i tecnopolimeri della GE Plastics.

7.1 Nanocompositi PP-MMT

Nei capitoli precedenti si è detto che i nanocompositi polimero-silicati stratificati rivestono grande interesse nell'ambito delle tecnologie dei polimeri a causa dei notevoli incrementi prestazionali che è possibile ottenere, rispetto alla matrice pura, in un vasto range di proprietà (proprietà meccaniche, di barriera, resistenza alla fiamma, stabilità termica ecc.). I miglioramenti delle proprietà fisiche per sistemi PSS sono senz'altro correlati alla dispersione su scala nanometrica degli strati, ma anche all'entità dell'interazione tra matrice polimerica e silicato, nonché dalla grandezza e dalla rigidità delle particelle inorganiche. Ad ogni modo, il primo fattore, ovvero la distribuzione degli strati nella matrice, è quello predominante nel determinare gli incrementi in termini di proprietà fisiche [11,12]. L'obiettivo che ci si

pone nel corso del processo produttivo è quello di rendere omogenea su scala nanometrica una morfologia inizialmente eterogenea su scala micrometrica[13,14,15].

Ci si aspetta che l'omogeneizzazione di un sistema costituito da strati caratterizzati da un *aspect-ratio* molto elevato, inizialmente arrangiati in cristalliti dalla struttura a sandwich (nel caso del *melt processing*) oppure nella forma di un network percolativo (in caso di tecniche *in situ* che utilizzano solventi), produca una distribuzione gerarchica degli strati fortemente legata alla specifica storia di processo. La morfologia finale del prodotto sarà costituita non solo da nano-strati separati e distribuiti ma anche da strutture meso- e microscopiche correlate al tipo di approccio produttivo, alla storia di processo, ed alle restrizioni di impacchettamento imposte dagli strati ad elevato fattore di forma. Nel caso poi di sistemi prodotti per melt compounding, ci si aspetta di trovare nel materiale anche grani di argilla non disgregati, che vengono definiti *particelle primarie*: ciò è fondamentalmente dovuto alla miscelazione non sempre uniforme che si realizza nel dispositivo di shear nel corso dell'intercalazione diretta da fuso.

7.1.1 Analisi XRD

Sono state effettuate osservazioni di alcuni set di campioni al diffrattometro a raggi X (XRD). Tale tecnica consente infatti di identificare le strutture intercalate mediante lo spostamento dei picchi di diffrazione e quindi di ottenere informazioni sulla dispersione del fillosilicato all'interno della matrice polimerica. In figura 7.1 e 7.2 sono riportati gli spettri ai raggi X di alcune miscele: in entrambi è possibile notare lo spostamento del picco caratteristico della montmorillonite verso valori di 2θ più bassi. Questo significa che si è verificato un

possibile aumento delle distanze interlamellari con conseguente intercalazione del polimero nel fillosilicato.

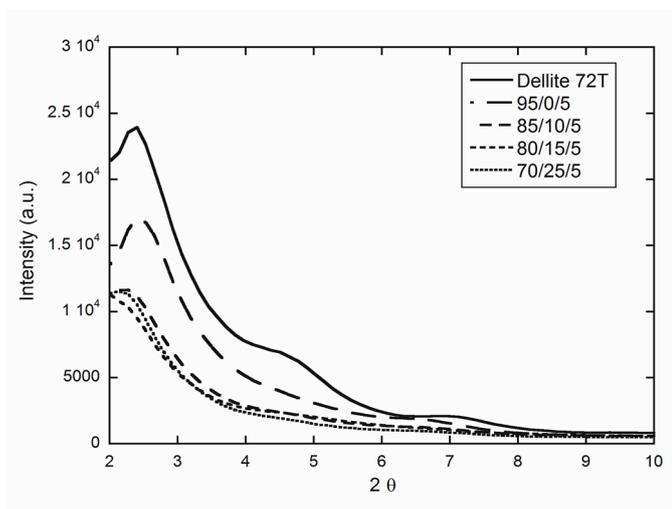


Figura 7.1 Effetto del tenore di compatibilizzante sullo spettro ai raggi X dei nanocompositi

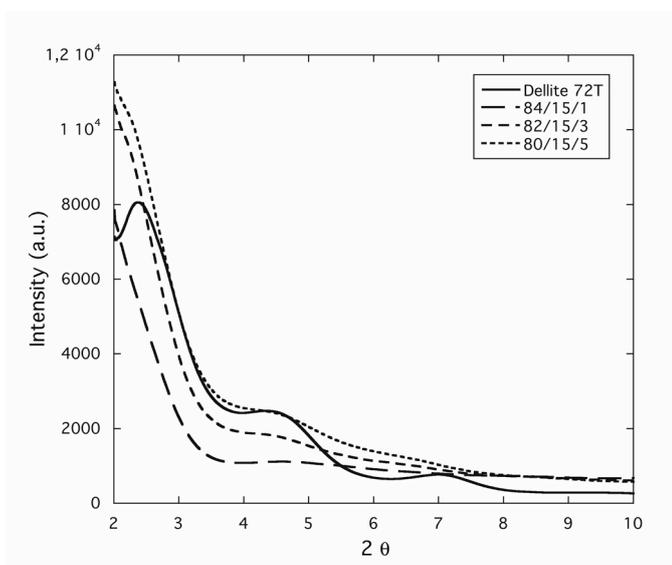


Figura 7.2 Effetto del contenuto di clay sullo spettro ai raggi X dei nanocompositi

7.1.2 Analisi termo gravimetrica (TGA)

Mediante analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo. Si ottiene in questo modo un termogramma o curva di decomposizione termica. Misure di questo genere sono utili per valutare l'effetto delle

nanoparticelle sui processi di decomposizione o di ossidazione nei quali le nanoparticelle intercalate o esfoliate, inducono un forte incremento della stabilità termica [18]. Essa è altresì utilizzata per studiare processi fisici come l'evaporazione, la sublimazione o il desorbimento.

L'analisi alla TGA dei nanocompositi preparati, non rivela nessun effetto significativo dipendente dalle condizioni di processo utilizzate, mentre la composizione dei nanocompositi gioca un ruolo importante nel determinare la loro stabilità termica.

In figura 7.3 sono riportate le curve del polipropilene non caricato e della blend PP/PPgMA; come è evidente, i sistemi PP/PPgMA con il 15 wt% di MA presentano una migliore stabilità termica se comparati con con il PP puro (temperatura di onset di circa 340°C), ma un ulteriore incremento di compatibilizzante (PP con 25 wt% di MA) non influenza tale parametro. Questo quindi conferma quanto riportato da Lertwimolnun et al. [5]. L'aggiunta del 5 wt% di clay (Dellite 72T) comporta un ulteriore della temperature di onset (circa 410°C) (figura 7.4).

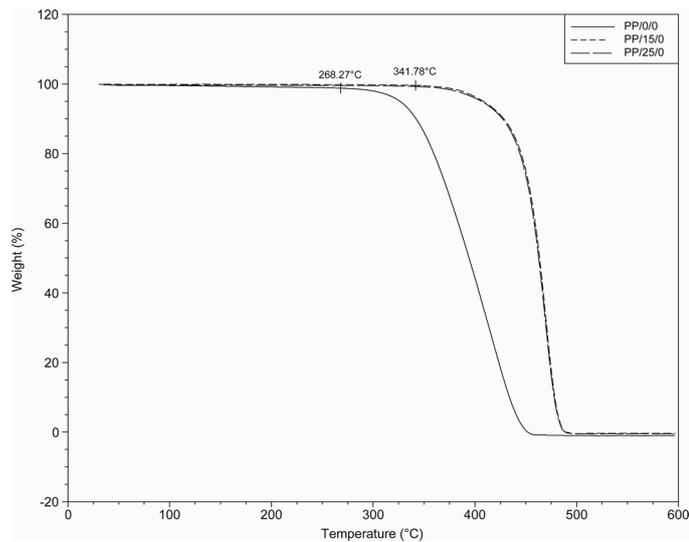


Figura 7.3 Effetto del compatibilizzante sulla stabilità termica

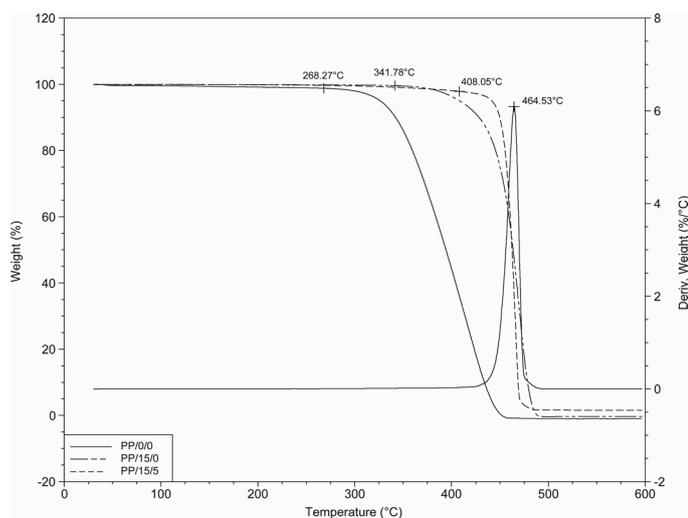


Figura 7.4 Confronto stabilità termica dei nanocompositi con PP puro

Il cambiamento verso le alte temperature, potrebbe essere stato causato dalla formazione di strati di *chars* ottenuti dal collasso delle strutture intercalate ed esfoliate sulla superficie del materiale, che agiscono da isolante e da barriera per il trasporto di massa, rallentando l'allontanamento dei prodotti volatili di decomposizione. Questo comportamento potrebbe essere dovuto all'effetto catalitico del silicato, come mostrato da Zanetti[19]. Il residuo ad alte temperature (600°C) è leggermente più alto per i nanocompositi perché hanno un maggiore contributo inorganico.

7.1.3 Analisi DSC

Al fine di investigare l'effetto delle diverse composizioni delle miscele sul grado di cristallinità, sono state effettuate delle prove al calorimetro a scansione differenziale (DSC). Le catene di polimero intercalate formano un gran numero d'interazioni con il silicato, queste interazioni riducono fortemente la mobilità rotazionale e traslazionale del polimero con influenze sulla temperatura di transizione vetrosa T_g .

Il processo di intercalazione influenza il fenomeno di cristallizzazione che si verifica durante il raffreddamento controllato dei campioni, come mostrato in figura 7.5. L'analisi dei picchi di cristallizzazione dei nanocompositi preparati con la Dellite 72T, evidenziano un incremento del grado di cristallinità e lo *shift* della temperatura di cristallizzazione da fuso (T_c) verso valori più alti. Questo comportamento è da attribuire alla presenza delle lamelle disperse nella matrice che favoriscono la nucleazione eterogenea e conseguentemente un incremento della velocità di cristallizzazione.

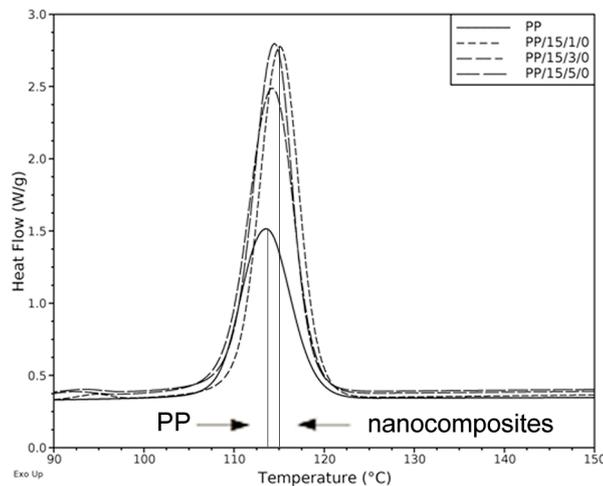


Figura 7.5 Effetto del clay sulla temperatura di melt crystallization dei nanocompositi

7.1.4 Caratterizzazione meccanica

I materiali sono stati sottoposti a caratterizzazione meccanica mediante un dinamometro meccanico (Instron 4204). I campioni sono stati preparati secondo la norma ASTM D638; mediante pressa idraulica e blend sono state trasformate in fogli sottili e da questi sono stati ottenuti provini ad osso di cane per i test meccanici. Sono stati testati cinque campioni per ogni miscela e sono stati calcolati i valori medi e la deviazione standard.

L'effetto della composizione sul modulo di Young è riportato in figura x.x. La figura 7.6 mostra che il modulo elastico aumenta con il contenuto di PPgMA e raggiunge il valore massimo in corrispondenza del 15 wt%, mentre la concentrazione di clay rimane costante al 5 wt%. Questi risultati suggeriscono che, aumentando il contenuto di compatibilizzante, si realizza un più alto grado di intercalazione o esfoliazione che comporta un aumento della rigidità del nano composito. Tuttavia, una concentrazione più alta di PPgMA non produce un ulteriore incremento del modulo di Young, il che evidenzia l'esistenza di un valore ottimale di concentrazione di compatibilizzante che massimizza la rigidità di questi nano compositi, così come riportato da Lertwimolnum [5].

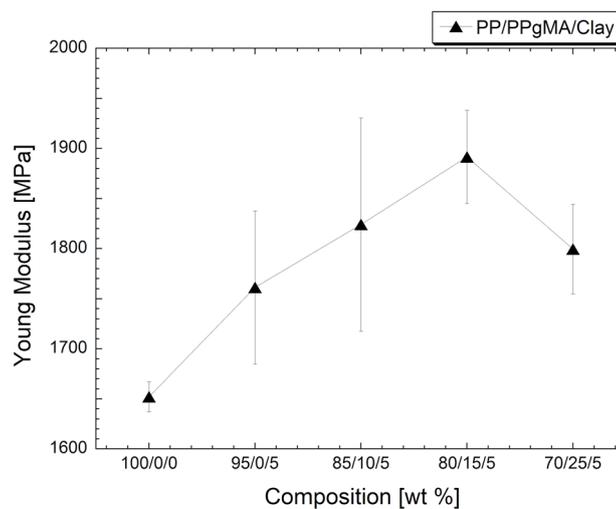


Figura 7.6 Andamento modulo di Young dei nanocompositi in funzione di PPgMA

Sulla base di questi risultati, è stata fissata la concentrazione di PPgMA uguale a 15 wt% per le prove successive.

L'effetto del contenuto di clay, a concentrazione costante di compatibilizzante (15wt%) è riportato in figura 7.7, andamento del modulo elastico in funzione del contenuto di nanoclay. È interessante osservare che per i materiali preparati il massimo valore del modulo di

Young si registra per valori di concentrazione di silicato uguale al 3 wt%. Nessun ulteriore incremento è osservato con il 5 wt% di clay.

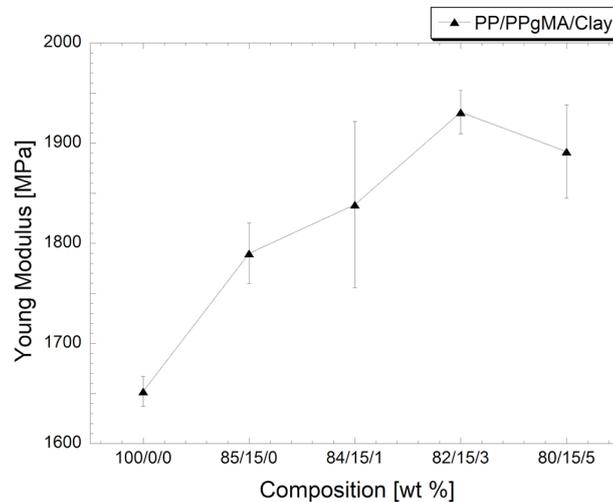


Figura 7.7 Andamento del modulo di Young dei nanocompositi in funzione del contenuto di clay

7.2 Nano/micro-compositi PP-MMT-CaCO₃

Sono state successivamente studiate ed analizzate le caratteristiche chimico-fisiche di nano-microcompositi PP-MMT-CaCO₃.

Essi sono stati ottenuti, come per i nanocompositi PP-MMT, tramite *melt compounding*, mantenendo inalterate le condizioni di processo e la frazione in peso dei componenti, ma utilizzando anche altri clay disponibili commercialmente: Dellite 67G, Nanofil SE3000 e Nanofil 5. Sono state quindi realizzate blend “micro/nano” inglobando anche CaCO₃ al 15% in peso, variando il contenuto di nano carica (3, 5 e 7 wt%).

Prima di effettuare il processo di miscelazione tutti i componenti sono stati essiccati in stufa sotto vuoto alla temperatura di 90° C per 12 h. La temperatura di miscelazione è stata impostata a 170° C, la velocità dei rotori a 70 rpm.

7.2.1 Analisi XRD

L'analisi al diffrattometro ai raggi X mostra che il nano/micro-composito evidenzia lo stesso comportamento dei nanocompositi. Per cui, il meccanismo di intercalazione o esfoliazione non è significativamente influenzato dalle particelle di carbonato di calcio.

7.2.2 Misure di densità

Al fine di verificare i cambiamenti di densità derivanti dall'aggiunta di carbonato di calcio, si è provveduto ad un test di misura della densità secondo la norma ASTM D 1505.

Sono state eseguite misure di densità sui campioni prodotti che hanno evidenziato un leggero incremento del valore rispetto al polipropilene puro.

Dellite 72T		Nanofil 5	
Miscela	ρ [g/cm ³]	Miscela	ρ [g/cm ³]
PP	0,9	PP	0,9
PP/15/3/0	1,04	PP/15/3/0	1,04
PP/15/3/15	1,05	PP/15/3/15	1,05
PP/15/5/15	1,09	PP/15/5/15	1,08
PP/15/7/15	1,02	PP/15/7/15	1,02

Tabella 7.1 Valori densità miscela prodotte (PP/PPgMA/Clay/CaCO₃) con Dellite 72T e Nanofil

5

7.2.3 Analisi al calorimetro a scansione differenziale (DSC)

L'analisi dei picchi di cristallizzazione mette in evidenza un aumento del grado di cristallinità. Questo fenomeno è dovuto alla presenza di nanoclay e di CaCO₃ dispersi nella matrice, come mostrato in Fig. 7.8, che favorendo la nucleazione eterogenea, hanno incrementato la velocità

di cristallizzazione ed il grado di cristallinità. Non si nota nessuna significativa differenza tra le due tipologie di nanocarica selezionate.

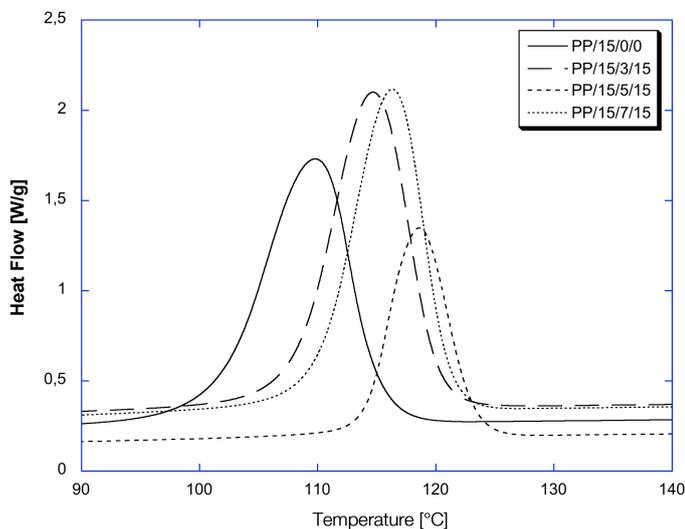


Figura 7.8 Analisi al DSC delle mescole clay/CaCO₃ contenenti Dellite 72T

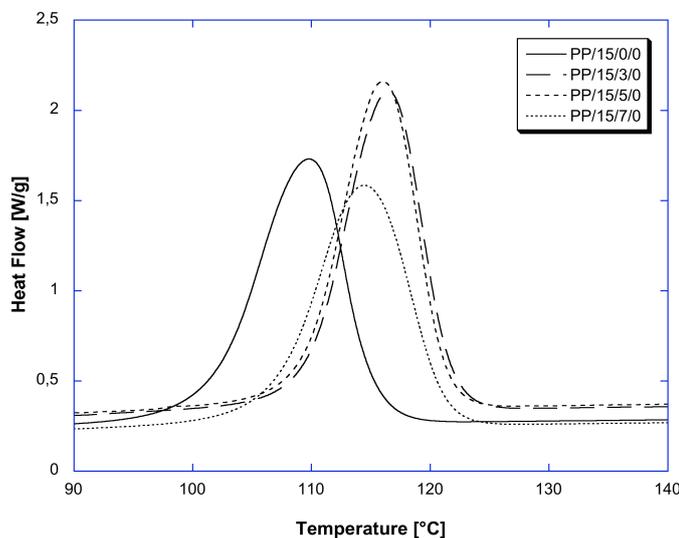


Figura 7.9 Analisi al DSC delle mescole clay/CaCO₃ contenenti Nanofil 5

I valori di cristallinità calcolati sono riportati in tabella 7.2. La presenza di carbonato di calcio induce un incremento della cristallinità dovuto all'effetto nucleante delle microparticelle, mentre le nanocariche

producono un effetto opposto. Questo comportamento è probabilmente da attribuire al *hindering effect* delle lamelle alla mobilità molecolare ed è presente anche nelle blend nano/micro-composite, che mostrano un valore di cristallinità più alto del polipropilene puro, ma inferiore a quello dei nanocompositi con lo stesso contenuto globale di carica.

Questo andamento conferma quanto riportato da Lee [21] che ha analizzato questo effetto a differenti velocità di raffreddamento, ma è in disaccordo con Modesti [20] che mostra un più alto aumento della cristallinità.

	ΔH_c (J/g)	X_c
PP/0/0/0	97.49	46.64
PP/15/0/0	102.6	49.09
PP/15/1/0	96.27	46.52
PP/15/3/0	94.12	46.42
PP/15/5/0	87.15	43.89
PP/15/0/15	89.61	50.44
PP/15/0/18	91.54	53.41
PP/15/0/20	91.33	54.62
PP/15/0/22	84.78	52.00
PP/15/3/15	88.34	51.54
PP/15/5/15	87.7	52.45
PP/15/7/15	84.34	51.73

Tabella 7.2 Valori di cristallinità

7.2.4 Caratterizzazione meccanica

Come fatto per i nanocompositi anche i nano/micro-compositi sono stati sottoposti a test meccanici di trazione per valutarne il modulo elastico, sforzo e deformazione a rottura.

In figura 7.10 è mostrato l'andamento del modulo di Young in funzione del tipo e del contenuto di nanocarica (Dellite e Nanofil). Tutti i

nano/micro-compositi presentano un tenore di PPgMA e CaCO_3 pari al 15% in peso. Per entrambi i nano/micro-compositi si è osservato un aumento di circa il 50% del modulo elastico (da 1652 MPa a 2418 MPa per la blend con Dellite72T e da 1652MPa a 2377MPa per la blend con Nanofil5) con una concentrazione di clay pari al 3% in peso, mentre nessun incremento si verifica se la concentrazione sale al 5 wt%. Solo per le miscele preparate con Nanofil5 si osserva un ulteriore incremento del modulo di Young con una concentrazione di clay pari al 7 wt%. L'aumento da 1652MPa a 3002MPa può essere spiegato con il fatto che il Nanofil possa avere una maggiore compatibilità con il polipropilene e/o una migliore capacità "intercalativa". Questo comportamento verrà comunque approfondito in studi successivi.

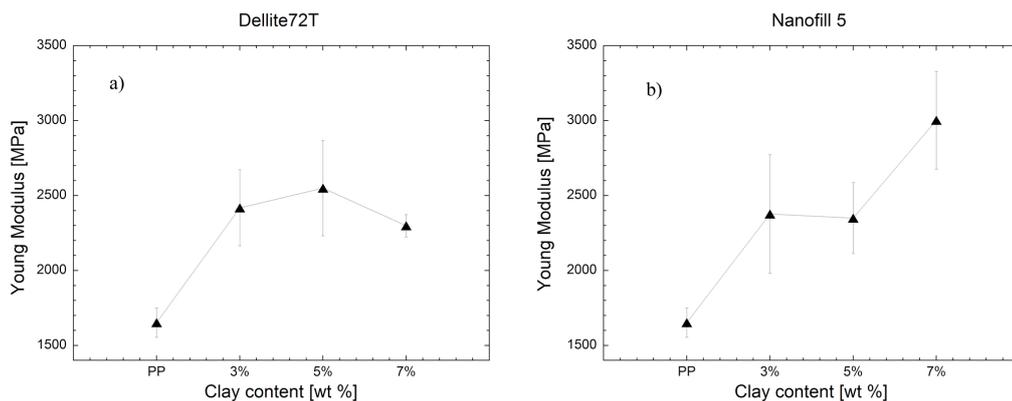


Figura 7.10 Effetto del contenuto e del tipo di clay sul modulo elastico dei nano/micro-compositi

Le proprietà meccaniche ultime dei due nano/micro-compositi evidenziano un comportamento differente tra loro. Le blend caricate con Dellite 72T esibiscono un sforzo a rottura crescente con il contenuto di carica, mentre lo yield stress resta pressochè indipendente (figura 7.11).

D'altra parte i nano/micro-compositi preparati con Nanofil 5 mostrano una diminuzione dello sforzo a rottura ed un aumento dello sforzo di snervamento (figura 7.12).

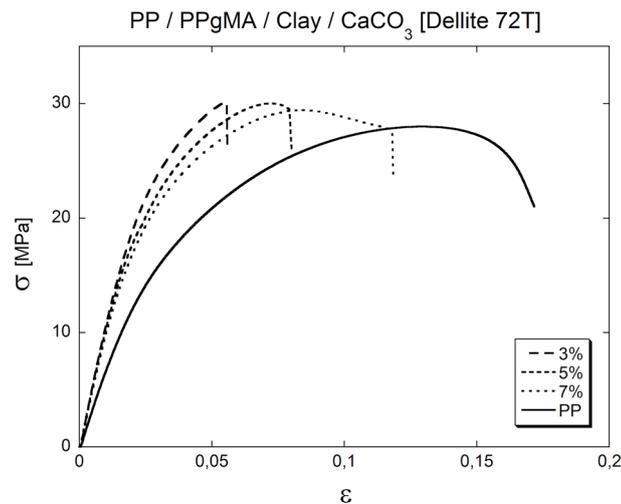


Figura 7.11 Curve sforzo-deformazione nano/micro-compositi con Dellite 72T

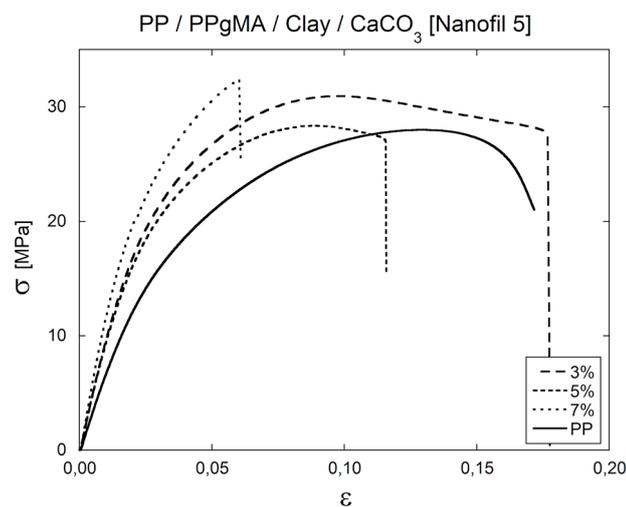


Figura 7.12 Curve sforzo-deformazione nano/micro-compositi con Nanofil 5

Allo scopo di mostrare il contributo “meccanico” delle nano cariche. In figura 7.13 è riportato il confronto del modulo di Young tra i nano/micro-compositi ed i micro-compositi con la stessa percentuale in peso complessiva di rinforzo.

I compositi con il solo carbonato di calcio presentano un modulo elastico inferiore di circa il 20-30% rispetto ai corrispondenti nano/micro-compositi. Questo prova che i nanoclay effettivamente

contribuiscono al miglioramento delle proprietà meccaniche, almeno è ciò che si osserva per le miscele studiate.

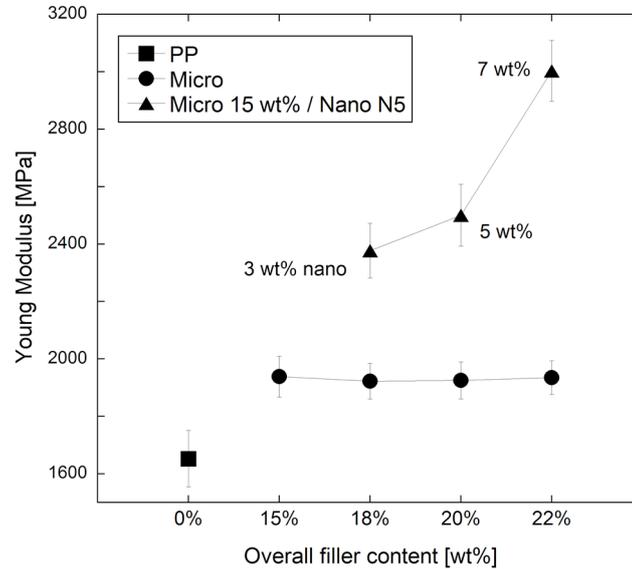


Figura 7.13 Confronto modulo di Young nano/micro-compositi e micro-compositi con lo stesso contenuto complessivo di rinforzo

7.2.5 Caratterizzazione reologica

A seguito della caratterizzazione strutturale, è stata effettuata una caratterizzazione reologica, allo scopo di evidenziare l'influenza della morfologia ottenuta sul comportamento in flusso dei nano-microcompositi, ed allo scopo di fissare delle precise relazioni tra la nano e microstruttura e le proprietà rilevate. Le prove reologiche sono state effettuate utilizzando un reometro a piatti paralleli ARES (Rheometrics, Inc.), alla temperatura di 200°C. Il test è stato eseguito in regime dinamico ed è stata valutata la viscosità al variare della velocità di shear.

Il comportamento reologico è stato descritto mediante il modello di Carreau-Yasuda semplificato dello yield stress [22], come mostrato nella seguente equazione:

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 \left[1 + (\lambda \omega)^a \right]^{(n-1)/a}$$

dove η_0 è la viscosità a zero shear, λ è la costante di tempo il cui inverso $1/\lambda$ è il valore critico di shear rate, al quale la viscosità inizia a decrescere. La pendenza nella legge di Potenza è data da $(n-1)$, mentre a è il parametro di Yasuda e rappresenta l'ampiezza della regione di transizione tra η_0 e lo shear thinning (power law region) (figura).

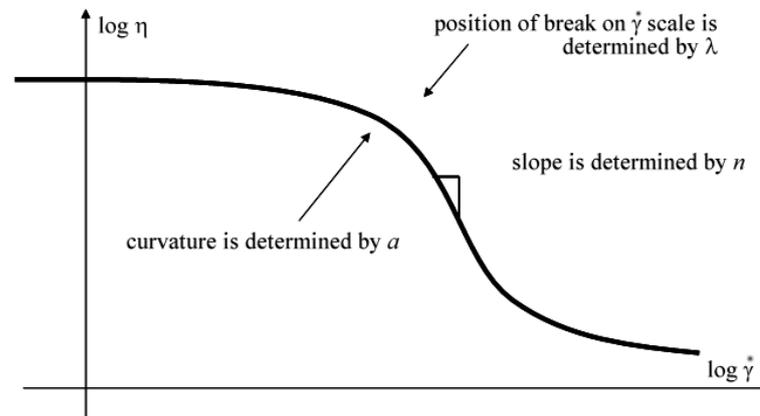


Figura 7.14 Comportamento teorico reologico dei nanocompositi

Per prima cosa si sono determinati i parametri del sistema binario PP-PPgMA, successivamente questi valori sono stati usati come parametri di partenza per *fittare* la viscosità complessa dei nanomicrocompositi.

	η_0 (Pa s)	λ (s)	a	n
PP/15/0/0	2301	0.14	0.42	0.20
PP/15/0/15	5408	0.70	0.43	0.25
PP/15/0/18	7485	1.57	0.43	0.29
PP/15/0/20	7660	0.54	0.34	0.18
PP/15/0/22	10420	0.58	0.31	0.18
PP/15/3/15	12091	2.20	0.42	0.29
PP/15/5/15	11788	1.70	0.33	0.31
PP/15/7/15	12015	1.10	0.32	0.27

Tabella 7.3 Valori dei parametri di Carreau-Yasuda

In tabella 7.3 sono riportati tutti i parametri ottenuti dal fitting con i dati reologici. La sovrapposizione fra i dati sperimentali e la curva teorica della viscosità complessa è eccellente. Per i nanocompositi, λ ed a diminuiscono all'aumentare del contenuto di clay, esibiscono un comportamento non-Newtoniano. La viscosità complessa dei microcompositi (figura 7.15) a basse frequenze aumenta in funzione del tenore di carica. Per i nano/micro-compositi (figura 7.16) questo aumento risulta molto più evidente rispetto ai micro. Ciò è collegato con la frazione volumetrica delle lamelle o degli aggregati, che ostacolano maggiormente le catene polimeriche nelle loro rotazioni e movimenti.

La relegazione delle catene del polimero all'interno degli strati della montmorillonite provoca una più alta barriera energetica per i movimenti dei segmenti di catena nello spazio limitato che conduce ad una struttura di tipo pseudo-solido. Tale comportamento può essere attribuito alla formazione di strutture mesoscopiche nel nanocomposito costituito dagli strati dei silicati e delle sequenze delle catene del polimero, legati da interazioni fisiche, chimiche ed elettrostatiche.

Questi risultati mostrano un forte effetto rinforzante dei silicati, il che provoca una migliore stabilità termomeccanica della matrice alle temperature elevate. Per esempio, il campione al 20wt% di carbonato di calcio presenta un valore di λ più piccolo rispetto al nano/micro-composito con lo stesso tenore di filler, mentre i valori di n indicano un comportamento “*shear thinning*” più pronunciato per i nano compositi.

Aumentando il contenuto in carica la viscosità dei nano compositi intercalati e/o esfoliati aumenta considerevolmente, particolarmente a bassi shear rate o a basse frequenze [19].

By increasing the filler content the viscosity increases considerably in intercalated/exfoliated nanocomposites, especially at low shear rates or

low frequencies [19]. I polimeri non caricati hanno solitamente una viscosità costante sopra una vasta gamma di frequenze con comportamento di tipo *shear thinning* a frequenze o shear rate più alti.

Nanocompositi con tenore di carica superiore al punto percentuale *shear thinning* nell'intero range di frequenze [23,24]. L'aumento illimitato della viscosità quando shear rate tende a zero è causato dalla presenza di una struttura a rete (network) nel fuso che porta ad una tensione di snervamento. Questo può essere causato dalle particelle disperse, che possono urlarsi o connettersi l'una con l'altra a formare una struttura continua. La formazione di un network non richiede una connessione di tipo fisico tra le particelle. È sufficiente che le particelle "sentano" la presenza delle altre e sono in grado di trasferire gli stress [23]. La probabilità che le particelle formino un network dipende dalle interazioni tra le particelle stesse, dalla loro forma (aspect ratio) e dalla reciproca distanza interparticellare. Una riduzione della distanza tra le particelle o un incremento dell'aspect ratio, fissata la frazione volumetrica, aumenta la probabilità che le particelle entrino in contatto. A causa dell'elevato aspect ratio, lo spazio necessario per le lamelle intercalate e/o esfoliate per ruotare liberamente nel fuso è molto maggiore del volume da loro occupato. Di conseguenza, la soglia di percolazione delle lamelle esfoliate è davvero bassa [23].

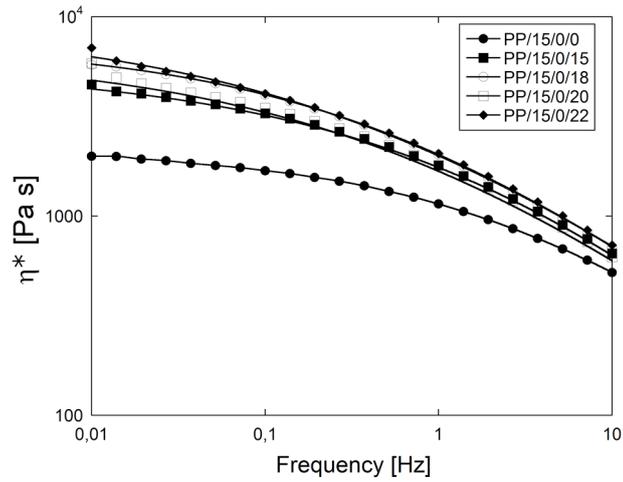


Figura 7.15 Effetto del micro-filler sulle proprietà reologiche del composito

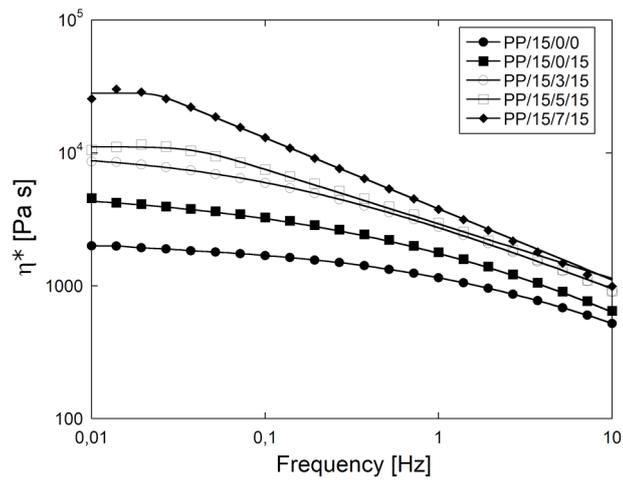


Figura 7.16 Effetto del nano-filler sulle proprietà reologiche del composito

In figura 7.16b è riportato il confronto della viscosità complessa per i micro- e nano/micro-compositi, con il 22 wt% di filler. In ogni condizione il valore di η^* del nano/micro-composito è più alta se confrontata con quella del micro-composito con lo stesso contenuto di filler.

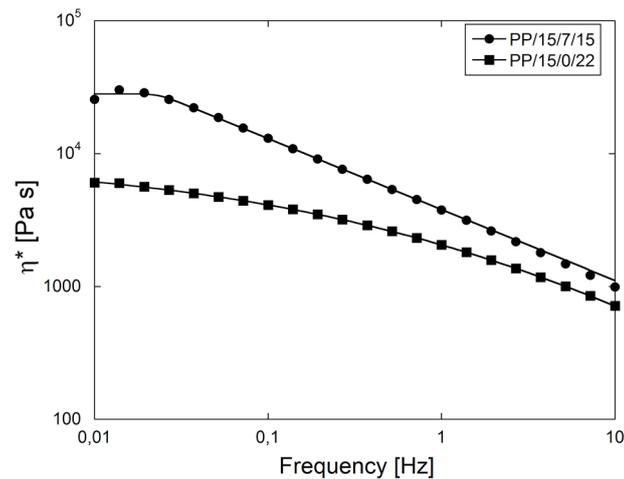


Figura 7.16b Confronto viscosità complessa di micro- e nano/micro- compositi con la percentuale di filler

7.2.6 Analisi dinamico meccanica

In Fig. 7.17, viene riportato l'andamento di $\tan\delta$ al variare del contenuto in peso di CaCO_3 (15, 18, 20, 22 %) per i micro-compositi ed in figura 7.18 al variare del contenuto di nanocarica (3, 5, 7%) per i nano/micro-compositi contenenti una fissata percentuale di CaCO_3 (15%). In entrambi i casi, si assiste ad uno spostamento e ad un allargamento del picco di $\tan\delta$, verso temperature più alte, rispetto al campione costituito da polipropilene puro, indice di un incremento della temperatura di transizione vetrosa. Ciò avviene all'aumentare del contenuto di microcariche, per i campioni contenenti solo carbonato di calcio, mentre si mantiene pressoché simile al variare del contenuto di clay, per i nano/micro-compositi. Questo comportamento è stato attribuito al restringersi delle possibilità di moto dei segmenti di catena delle macromolecole del polimero, similmente a quanto accade nei polimeri reticolati[25,26,27]. Infatti la T_g di un polimero dipende dalla mobilità dei segmenti di catena delle macromolecole della matrice polimerica. Se questa mobilità è ristretta, il movimento o il rilassamento

dei segmenti di catena diventa difficile alla temperatura originale di transizione vetrosa, mentre diviene più facile a temperature maggiori. Quando le macromolecole di polipropilene sono ostacolate nel loro movimento dalle microcariche di CaCO_3 , o sono intercalate nelle gallerie tra gli strati del silicato, o gli strati di silicato sono parzialmente esfoliati nella matrice di polipropilene, la conformazione delle macromolecole di PP non muta prontamente a causa della costrizione geometrica e dell'aumentare dell'interazione tra il polimero e la superficie degli strati di silicato. La T_g del microcomposito con il 22% di carbonato di calcio, e del nano-microcomposito con il 5% di clay ed il 15% di carbonato di calcio, è infatti di 22°C maggiore rispetto al polipropilene puro. Per le altre composizioni, quest'incremento è leggermente inferiore, in particolare per la composizione contenente il 3% di clay ed il 15% di CaCO_3 . Ciò potrebbe essere dovuto ad una non ottimale miscelazione dei componenti. Comunque il fatto che si riscontri un incremento nella T_g è il segnale di una buona intercalazione e/o esfoliazione del nano-microcomposito, requisito fondamentale per l'aumento delle prestazioni del materiale.

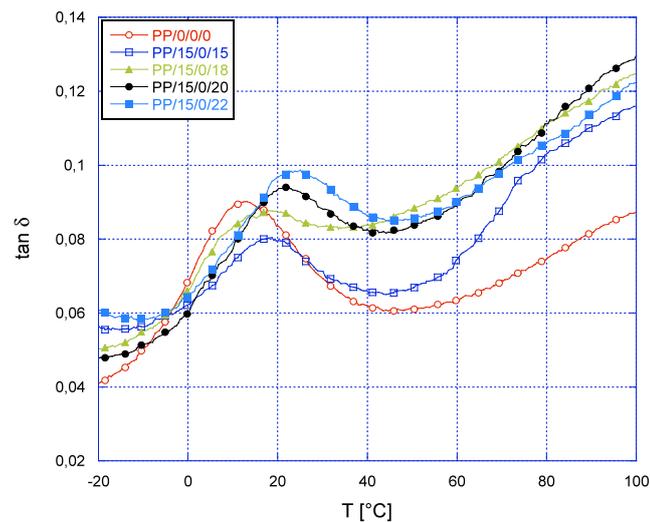


Figura 7.17 Andamento del $\tan\delta$ al variare del contenuto di CaCO_3 per i micro-compositi

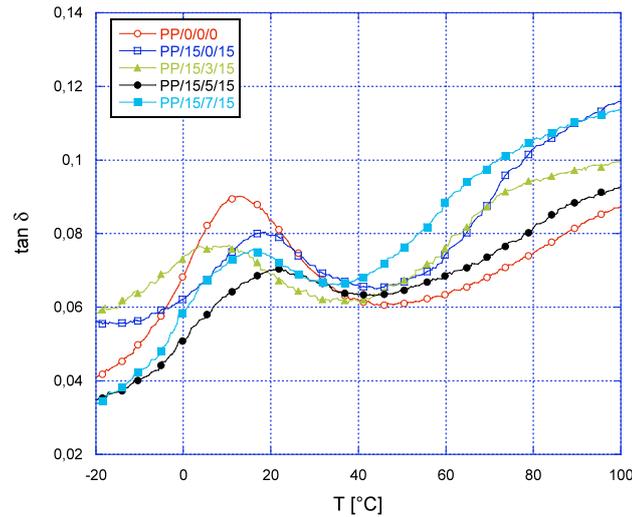


Figura 7.18 Andamento di $\tan \delta$ al variare della percentuale di nanocarica per i nano/micro-compositi

7.3 Policarbonato/ABS

Lo scopo di questa attività è stato lo studio preliminare di miscele polimeriche innovative che, utilizzate come matrici in materiali compositi rinforzati, migliorino le proprietà di adesione con le fibre di rinforzo e le qualità estetiche del materiale consolidato.

Come riportato nel capitolo precedente è stata selezionata una lega di Policarbonato (PC) e Acrilnitrile-Butadiene-Stirene (ABS) di cui sono stati approvvigionati due gradi: da estrusione (Cycloy C3100 di seguito indicato con C3100) e uno a basso CTE e alto modulo, con nanocariche (Cycloy XCM850 di seguito indicato con XCM850) della GE Plastics.

Di seguito è riportata la caratterizzazione completa di questi materiali.

7.3.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

I materiali sono stati caratterizzati al DSC per individuare le proprietà termiche. In fig. 1 sono riportate le curve dei due polimeri scelti. A meno

dei valori assoluti dei flussi, la forma delle curve è la stessa. Sebbene ci sia la presenza di due flessi, caratteristici della transizione vetrosa, quanto osservato con la DMA (riportato più avanti), fa presupporre che l'analisi al calorimetro non è stata in grado di percepire correttamente questa transizione. Tali prove sono state effettuate alla velocità di 10 °C/min. Anche l'analisi a velocità di scansione più basse non ha meglio messo in evidenza tale transizione.

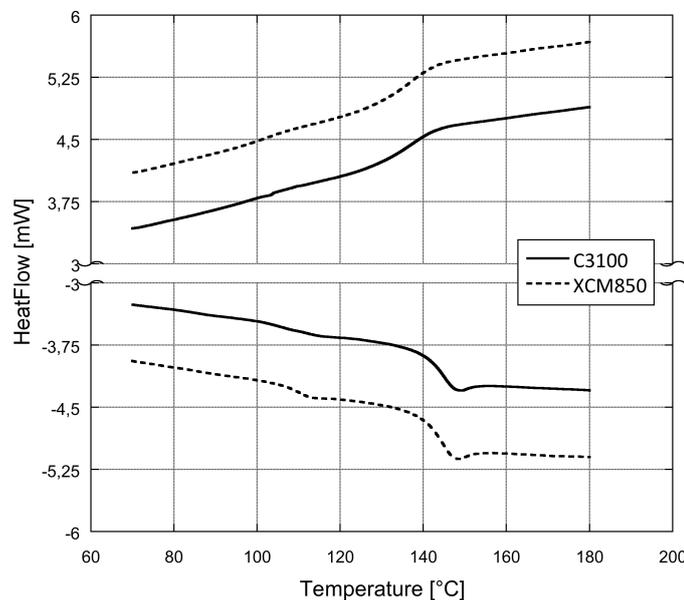


Figura 7.19 Analisi al DSC di Cicoloy C3100 e XCM850. Curve di riscaldamento e raffreddamento (10°C/min)

7.3.2 Analisi termo gravimetrica

La stabilità termica dei due polimeri è stata studiata mediante analisi alla TGA ed in figura 7.20 sono riportati i relativi termogrammi. Il XCM850 presenta una temperatura di inizio degradazione superiore rispetto al C3100 di circa 20°C, con un residuo di circa il 32%.

La miglior stabilità termica del Cicoloy rinforzato è messa maggiormente in evidenza dalla figura 7.21, dove è riportata la

dipendenza della derivata della perdita di peso rispetto alla temperatura;
il massimo valore della temperatura risulta maggiore di circa 30°C.

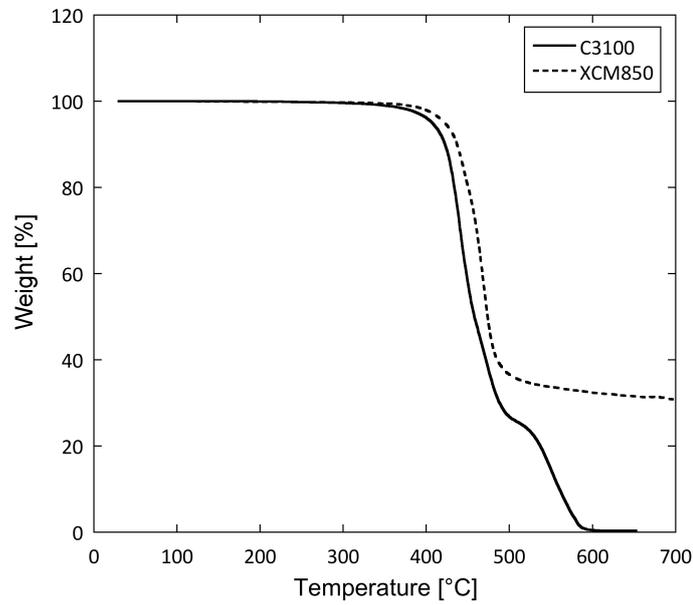


Figura 7.20 Termogramma di Cycology C3100 e XCM850 (10°C/min)

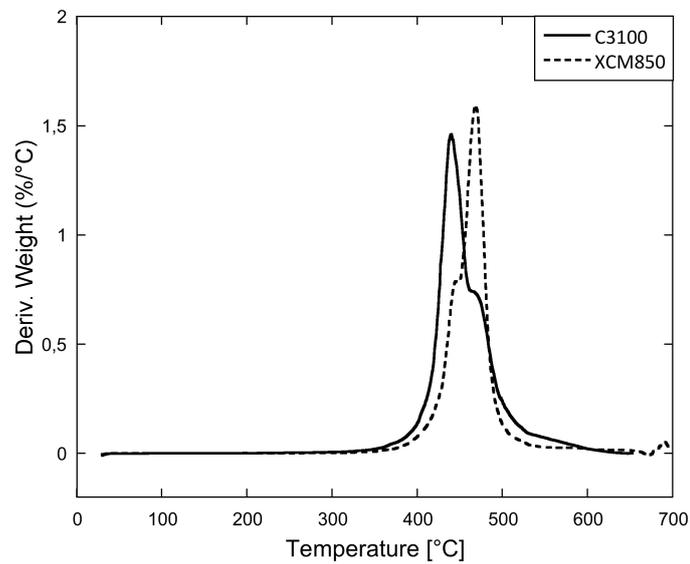


Figura 7.21 Termogramma di Cycology C3100 e XCM850 (10°C/min)

7.3.3 Caratterizzazione reologica

I materiali sono stati sottoposti a caratterizzazione reologica per valutare il loro comportamento allo stato fuso. Le prove sono state condotte in atmosfera inerte (azoto) con un reometro rotazionale a piatti paralleli del diametro di 25mm con un gap fissato ad 1mm. Per avere la certezza della completa fusione, si è lasciato il sistema in attesa per circa 10 minuti prima dell'inizio della prova.

Preliminarmente è stata effettuata una prova di *strain sweep* sul C3100 alla frequenza massima di esercizio (15,915 Hz) per determinare l'intervallo di linearità tra sforzo e deformazione. In figura 7.22 è riportato l'andamento dello sforzo in funzione della deformazione a frequenza fissata; si osserva una legge di linearità che si conserva fino ad una deformazione del 35-40%.

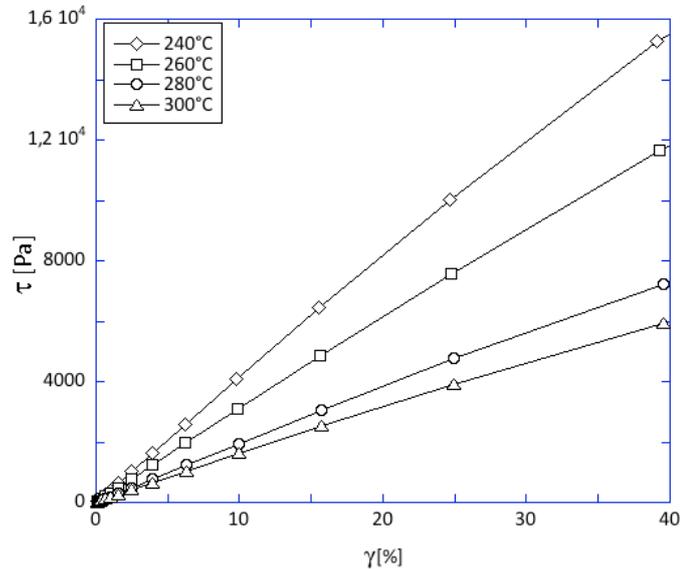


Figura 7.22 Test di *strain sweep* per C3100

Il passo successivo ha previsto la prova di *dynamic-frequency sweep*, in cui fissata la deformazione percentuale, si può misurare la viscosità complessa al variare della frequenza.

Le prove sono state eseguite su entrambe le matrici nel range di temperatura 240–300 °C, estremi compresi.

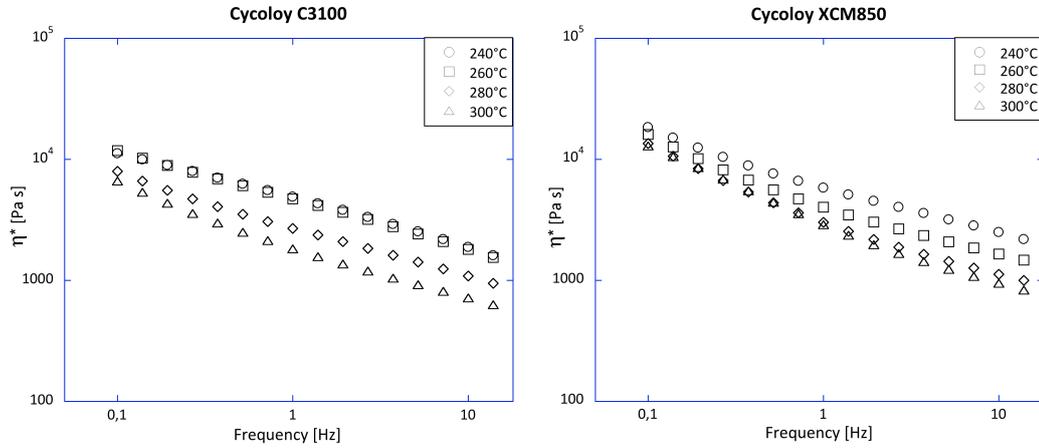


Figura 7.23 Viscosità complessa in funzione della frequenza di Cycloy C3100 e XCM850

In figura 7.23 è riportato l'andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza per il C3100 e XCM850. Per entrambi i polimeri la curva si sposta, come ci si aspettava, verso il basso all'aumentare della temperatura. È altresì evidente che entrambe le matrici presentano un comportamento dipendente dalla frequenza di sollecitazione. Tale andamento è più marcato per il polimero rinforzato (XCM850) in virtù della presenza di cariche (figura 7.24).

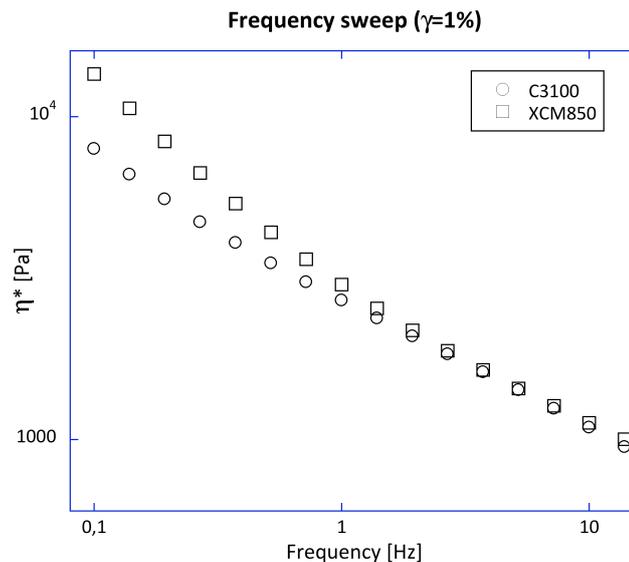


Figura 7.24 Andamento viscosità complessa a $T=280^\circ\text{C}$

L'analisi dello spettro dinamico esplicita quanto già anticipato nel commento delle curve di viscosità complessa. L'aggiunta di silicati ha una profonda influenza sul modulo elastico. È inoltre riscontrabile una diminuzione di pendenza della curve G' per la matrice rinforzata, evidenza di una dipendenza meno marcata dalla frequenza. Un tale risultato dà ulteriore conferma di un comportamento di tipo pseudo-solido accentuato dal contenuto di nanofillers.

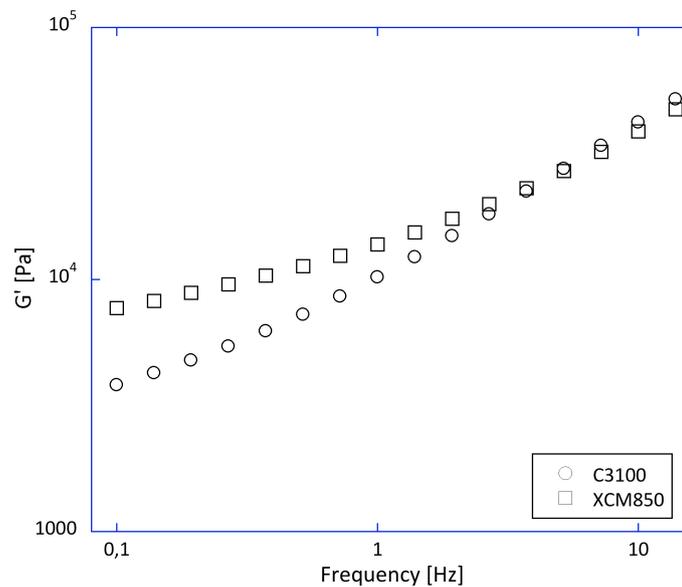


Figura 7.25 Dynamic-frequency sweep. Andamento modulo elastico a $T=280^{\circ}C$

7.3.4 Analisi dinamico meccanica

Sulle matrici in esame sono state effettuate prove dinamico-meccaniche allo scopo di valutare l'effetto del rinforzo del XCM850 sulla temperatura di transizione vetrosa, oltre che per rivelarne l'effetto sulla stabilità termica.

L'analisi è stata effettuata su uno strumento Triton TRITEC2000B DMA. Le prove sono state condotte impiegando la geometria *single cantilever*; tale scelta è stata fatta poiché tale geometria risulta essere la

più adeguata per valutare le proprietà dei polimeri in un range di temperatura che comprende la T_g .

Sono state effettuate scansioni alla frequenza fissata di 1Hz da 30°C a 200°C con velocità di riscaldamento pari a 4°C/min; le prove sono state effettuate in atmosfera di azoto. L'ampiezza di deformazione, fissata in 0,01mm, è stata scelta in base alla geometria dei campioni in modo da avere deformazione iniziale dello 0,1%.

Il diagramma in figura 7.26 evidenzia l'incremento di rigidezza per XCM850 derivante dall'aggiunta del rinforzo. L'aumento di E' è più marcato a basse temperature, ma anche nella zona di rubbery plateau i valori del modulo conservativo sono circa due volte più alti di quelli del C3100. Entrambi i materiali presenta una repentina diminuzione di G' in corrispondenza delle due T_g caratteristiche dei due polimeri costituenti la lega.

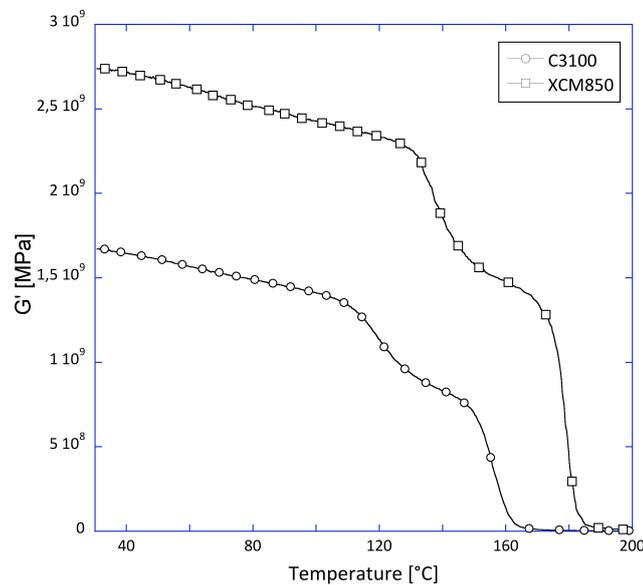


Figura 7.26 Andamento modulo G' in funzione della temperatura di Cycloloy C3100 e XCM850

In figura 7.27 è invece riportato l'andamento di $tand$ in funzione della temperatura. Il picco principale, associato alla temperatura di transizione

vetrosa, è situato in corrispondenza di circa 160°C per il C3100, mentre per la blend rinforzata (XCM850) il picco si sposta verso valori di temperatura maggiori (circa 180°C).

L'influenza del rinforzo sulla transizione vetrosa può essere attribuita al confinamento di catene polimeriche negli interstrati, che ostacola i moti molecolari.

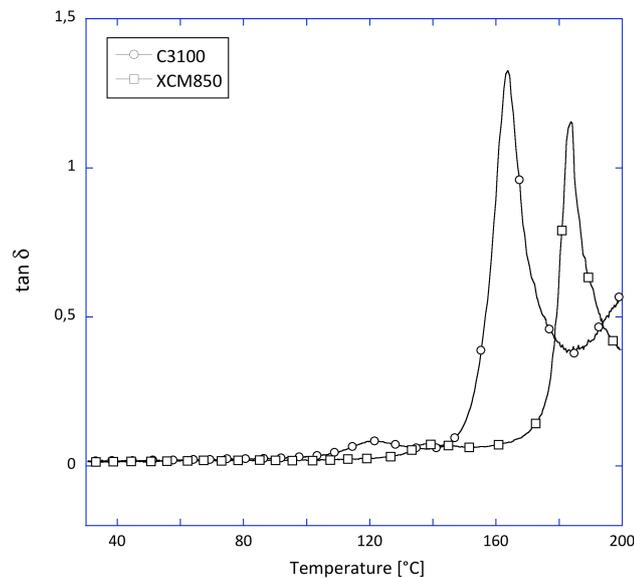


Figura 7.27 Andamento $\tan\delta$ in funzione della temperatura di Cylcoloy C3100 e XCM850

7.3.5 Analisi SEM/EDS e XRD su Cylcoloy XCM850

Sul Cylcoloy XCM850 è stata effettuata una caratterizzazione a SEM/EDS e FTIR per cercare di risalire alla tipologia di carica presente in esso.

Il polimero è stato sottoposto a calcinazione a 700°C ed il residuo è stato analizzato con le tecniche sopra citate.

L'analisi dello spettro FTIR del residuo evidenzia la presenza di un picco a 1078 cm^{-1} che corrisponde allo stretching del legame Si-O

caratteristico di un silicato, come ad esempio la montmorillonite (figura 7.28).

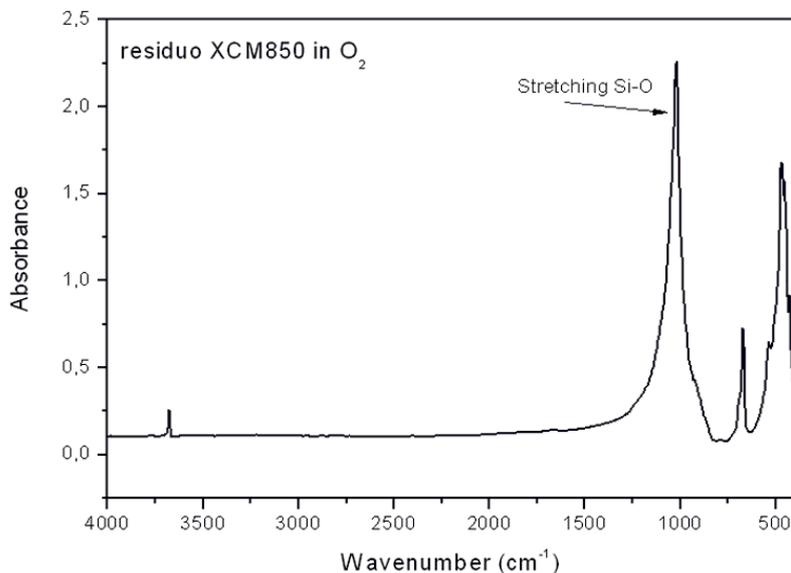


Figura 7.28 Spettro FTIR residuo calcinazione Cycloy XCM850

Tale analisi è confermata dal SEM/EDS riportata in figura 7.29 eseguita sullo stesso residuo. Il campione consiste in una particella approssimativamente sferica del diametro di circa 1,9mm. Esso presenta una cavità che potrebbe denotare la presenza di acqua prima della calcinazione. L'analisi EDS mostra picchi corrispondenti ad ossigeno, magnesio, silicio e calcio come elementi costituenti il campione. La presenza di Oro è determinata dalla metallizzazione del campione.

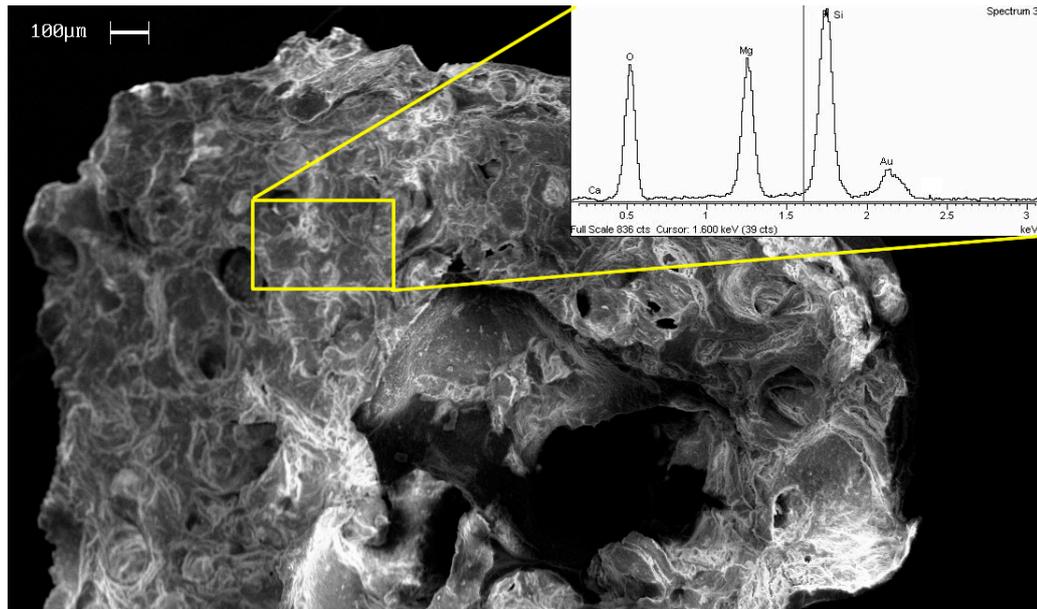


Figura 7.29 Immagine SEM ed analisi elementare del residuo a calcinazione di XCM850

Gli elementi riscontrati nell'analisi elementare sono quelli caratteristici di un silicato di magnesio e calcio, propri dei minerali naturali. In tabella 7.3 è riportata l'analisi semi-quantitativa in percentuale in peso e atomica degli elementi sopra citati.

Element	Weight %	Atomic %
O K	60.47	71.64
Mg K	16.84	13.13
Si K	22.28	15.04
Ca K	0.41	0.19

Tabella 7.4 Analisi elementare su residuo di XCM850

7.3.6 Analisi dei parametri di processo per la trasformazione delle matrici

Le matrici approvvigionate si presentano sotto forma di pellett, quindi per realizzare il processo di film stacking, è stato necessario trasformare le matrici in film tramite pressa. Si è quindi valutato l'effetto

dei parametri di processo (tempo, temperatura e pressione) sulla distribuzione degli spessori del film termoplastico.

In figura 7.30 è illustrato l'andamento dei parametri di processo nel tempo. La temperatura è stata fissata a 260°C (estremo superiore intervallo temperatura di rammollimento del C3100), mentre la pressione è stata aumentata gradualmente, fino ad un massimo di 200 bar, per essere sicuri che tutto il materiale fosse rammollito. Nell'incrementare la pressione, sono stati inseriti step a pressione atmosferica, per permettere la fuoriuscita di gas ed evitare la presenza di bolle di aria all'interno del prodotto finale.

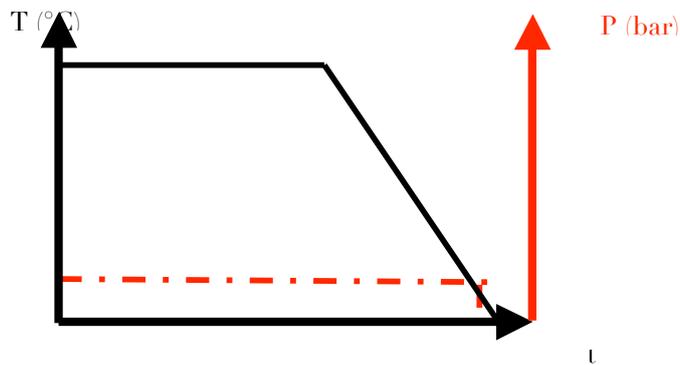


Figura 7.30 Processo carico-scarico $T=260^{\circ}\text{C}$

Del film ottenuto è stato misurato lo spessore con un micrometro ed analizzato l'andamento lungo le direzioni X e Y. Il valore medio ottenuto con il primo processo è stato di 425 mm con una deviazione standard inferiore a 30 mm.

	Asse X	Asse Y
Spessore Medio [mm]	432	
Deviazione standard	5,72	17,68

Tabella 7.5 Spessore medio e dev. standard a $T=260^{\circ}\text{C}$

In figura 7.31 è riportata una mappatura degli spessori per tutta l'area del film realizzato. Le zone iso-colore sono quelle con spessore compreso in un range di 7 mm. La scala dei colori è indicata nella legenda a destra. La figura mette in evidenza il fatto che gli spessori variano meno lungo l'asse Y, con una deviazione dal valore medio di circa 6 mm.

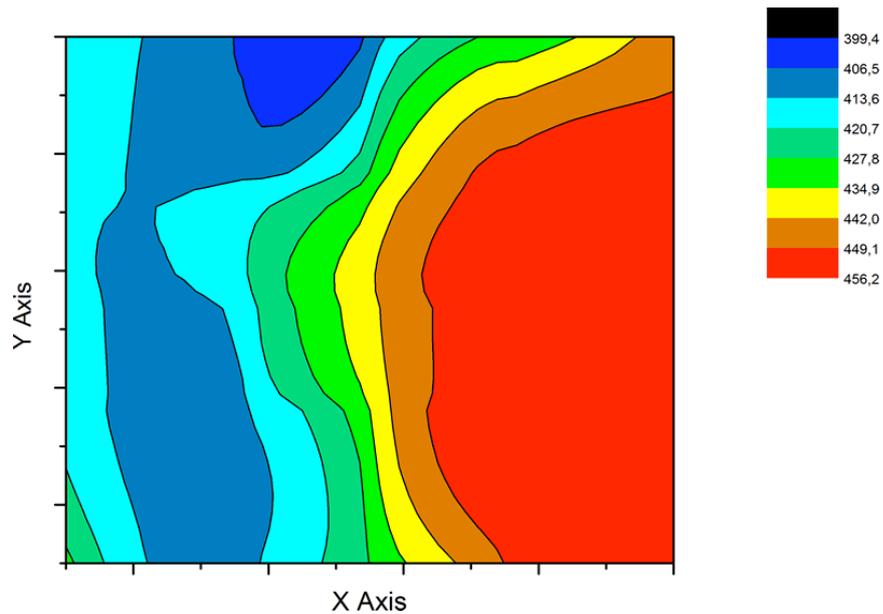


Figura 7.31 Mappatura spessore film processato a 260°C

Fissato il tempo di processo ed il profilo di pressione è stata aumentata la temperatura di processo a 280°C, con il risultato di abbassare lo spessore di 100 mm, portandolo a circa 330 mm. In questo caso la deviazione standard è pressoché la stessa nelle due direzioni ed inferiore a 16 mm.

	Asse X	Asse Y
Spessore Medio [mm]	333	
Deviazione standard	11,67	15,25

Tabella 7.6 Spessore medio e dev. standard a $T=280^{\circ}C$

Analizzando la mappatura si nota c'è una più ampia zona ad iso-spessore (colore giallo), indice del fatto che il fuso polimerico si è meglio distribuito sul piano orizzontale. La zona rossa al centro denota la probabile presenza di qualche “grumo” di pellett che non ha raggiunto una viscosità tale da poter fluire verso le zone periferiche.

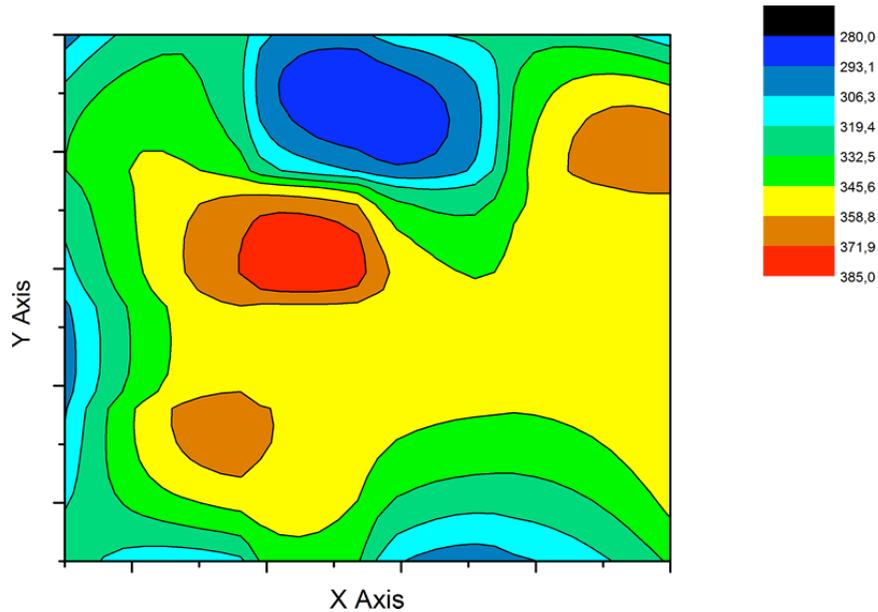


Figura 7.32 Mappatura spessore film processato a 280°C

E' stata quindi aumentata ancora la temperatura fino a 300°C lasciando invariati tempo e pressione, ottenendo uno spessore medio di 117 mm.

La deviazione standard lungo le direzioni X e Y è ancora più bassa rispetto ai due casi precedenti, inferiore a 3 mm. Questi valori sono confermati dalla mappatura riportata in figura 7.33 nella quale è possibile notare una più uniforme distribuzione dello spessore su tutta l'area.

	Asse X	Asse Y
Spessore Medio [mm]	117	
Deviazione standard	1,47	2,37

Tabella 7.7 Spessore medio e dev. standard a $T=300^{\circ}C$

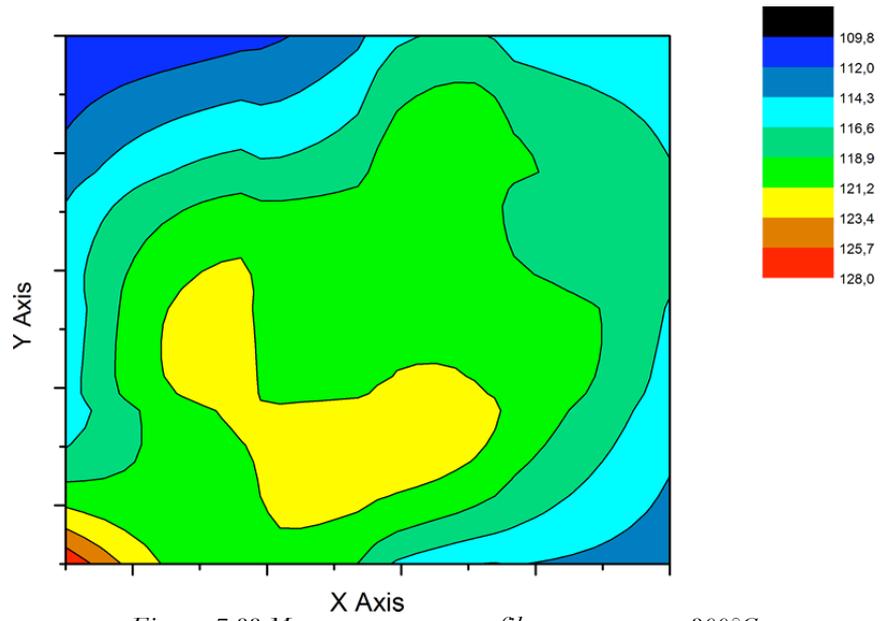


Figura 7.33 Mappatura spessore film processato a 300°C

7.4 Compositi a matrice termoplastica

Come tecnologia di processo per la realizzazione dei compositi è stata scelta la tecnica del film stacking perché consente un ottimo controllo della temperatura, della pressione e del tempo di processo.

Nello studio da me condotto durante la tesi di laurea è emerso che, fissata la temperatura massima consentita durante il processo tale da non degradare il polimero utilizzato, all'aumentare della pressione e del tempo di processo migliorano le proprietà del manufatto. Questi parametri non possono, ovviamente, aumentare indefinitamente; il limite massimo del tempo è determinato dall'insorgere di fenomeni degradativi nella matrice del composito; mentre pressioni troppo elevate costringono il polimero a fluire attraverso le tolleranze dello stampo in quantità eccessiva (squeeze out), realizzando un prodotto finito con percentuali di matrice inferiori a quelle desiderate, oltre a compattare eccessivamente le fibre impedendo l'impregnazione.

I compositi sono stati preparati alternando strati di matrice sotto forma di film ed il tessuto di fibra di rinforzo. Per i compositi preparati con le matrici micro- e nano/micro-composite sono stati utilizzati 4 strati di fibra e 5 di rinforzo con uno spessore finale variabile in base allo spessore dei layer di matrice. La frazione di fibra è compresa tra il 30 e il 35% in peso (18-22 vol%).

I compositi realizzati con la matrice di PC/ABS sono stati invece preparati alternando 12 ply di matrice e 11 di fibra, con una frazione di rinforzo compresa tra il 48 e il 53% in peso (28-33 vol%).

7.4.1 Compositi a matrice PP-micro e PP-nano/micro

Con le matrici analizzate nei paragrafi precedenti, sono stati realizzati i compositi con fibra di vetro.

Di seguito è riportata la tabella dei materiali preparati:

Nome	v_f [wt%]	$t0_m$ [mm]	t_f [mm]	t_f [mm]	v_f [wt%]
CE_30_03	30 micro	0,3	0,16	1,35	35
CE_40_03	40 micro	0,3	0,20	1,40	35
CE_40_04	40 micro	0,4	0,30	1,47	32
CE_40_05	40 micro	0,5	0,40	1,75	30
CE_50_03	50 micro	0,3	0,26	1,41	35
CE_NM_03	7(nano)+15(micro)	0,3	0,12	1,20	35

Tabella 7.8 Tabella riassuntiva compositi

dove v_p e v_f sono rispettivamente la frazione in peso di carica particellare (CaCO_3 e MMT) e fibra di rinforzo, mentre $t0_m, t_f$ e t_f sono rispettivamente lo spessore iniziale (0) e finale (f) della ply di matrice, e lo spessore finale del composito consolidato.

L'impregnazione da fuso delle fibre con matrici nano- e micro-caricate, può essere spesso difficoltosa a causa dell'elevata viscosità e dall'insorgere di uno yield stress all'interno della matrice. L'elevata viscosità può essere la causa di un'elevata frazione di vuoti all'interno delle fibre, che porta ad una diminuzione della resistenza del composito [28].

Dai valori riportati in tabella si evince che l'aumento di viscosità delle matrici ha influito sull'impregnazione delle fibre sebbene, visto lo spessore del tessuto di rinforzo (0,250 mm), si può ritenere che in tutti i campioni preparati la matrice sia penetrata completamente.

Questa analisi è stata condotta in via del tutto qualitativa analizzando le micrografie delle sezioni dei compositi riportate qui di seguito.

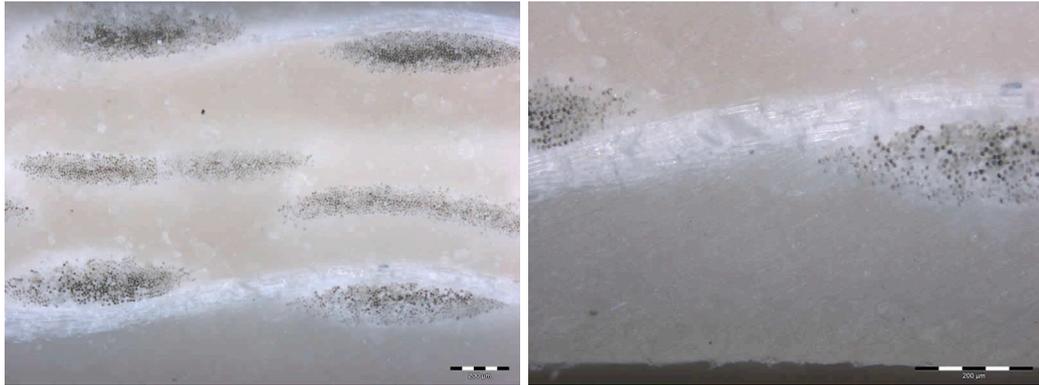


Figura 7.34 Micrografie sezione CE_40_04 a due diversi ingrandimenti (5x e 10x)

Dalle figure 7.34 e 7.35 è possibile notare una buona impregnazione delle fibre in tutta la sezione del composito e come la matrice più o meno penetrata all'interno dei vuoti delle fibre a seconda della viscosità delle matrici. In particolare nella figura 7.35 sono messe a confronto le sezioni dei compositi CE_30_03 e CE_NM_03: la matrice nano/micro-composita riesce a penetrare in maniera maggiore rispetto a quella al 30 wt% di carbonato sebbene presenti un'elevata viscosità e dia un contributo maggiore alle proprietà meccaniche del composito, come vedremo nel seguito.

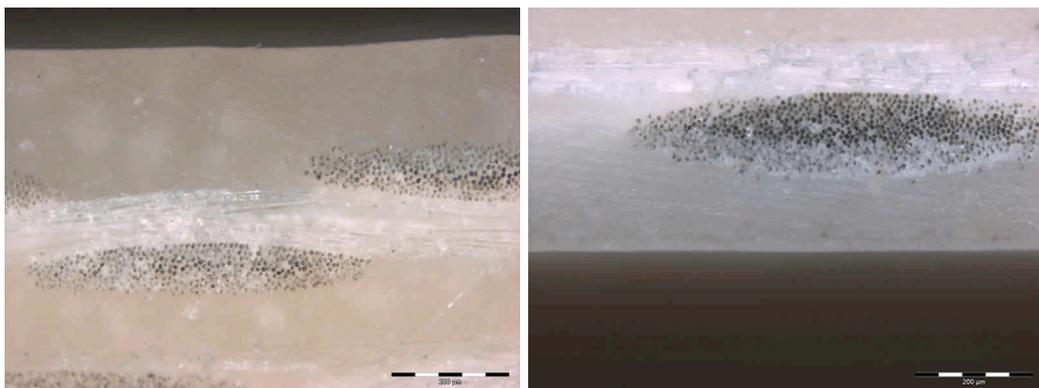


Figura 7.35 Micrografie CE_30_03 (sinistra) e CE_NM_03 (destra)

7.4.1.1 Analisi dinamico meccanica

L'analisi dinamico meccanica eseguita su questi compositi è stata effettuata utilizzando la geometria *single cantilever* ad una frequenza di 1

Hz, tra -30 e 150°C ad una velocità di riscaldamento di 4°C/min. I campioni sono stati tagliati con una sega diamantata dimensionandoli secondo la norma ASTM D4065.

In figura 7.36 è riportato l'andamento del modulo conservativo G' in funzione della temperatura per i compositi con matrice micro-composita. E' possibile notare che il valore di G' in tutto lo spettro di temperatura spazzato, diminuisce all'aumentare del rinforzo micro particellare. Il motivo di tale diminuzione è da imputare al maggiore spessore degli strati intermedi (interlayer), da 0,20mm per CE_30_03 a 0,40mm per CE_50_03, che di fatto fa aumentare il *loss modulus*.

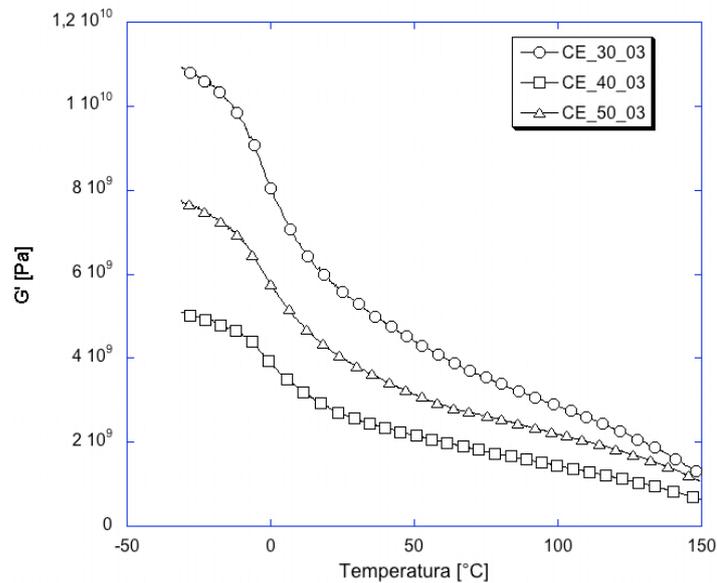


Figura 7.36 Andamento G' per i compositi a matrice di PP a diverso tenore di micro carica

In figura 7.37 si nota invece come per il composito con matrice nano/micro-composita il valore di G' sia molto superiore agli altri compositi. È interessante osservare che, confrontando il composito CE_30_03 con il CE_40_03 e il CE_NM_03, nonostante la differenza di spessore tra gli interlayer sia la stessa, ossia 0,04mm, il modulo conservativo del nano/micro a temperatura ambiente differisce di quasi un ordine di grandezza. In figura 7.38 è riportato l'andamento di G' per

CE_40_03 e CE_NM_03 normalizzato rispetto al valore di CE_30_03 preso come riferimento. E' possibile notare come il composito con matrice nano/micro presenta un valore di G' superiore da 3 a 6 volte rispetto a quello con matrice caricata al 30 wt% di CaCO_3 , in tutto in range di temperatura. Questo effetto è da imputare al maggior contributo al rinforzo meccanico delle nano particelle, che bloccano le catene polimeriche conferendo maggiore rigidità.

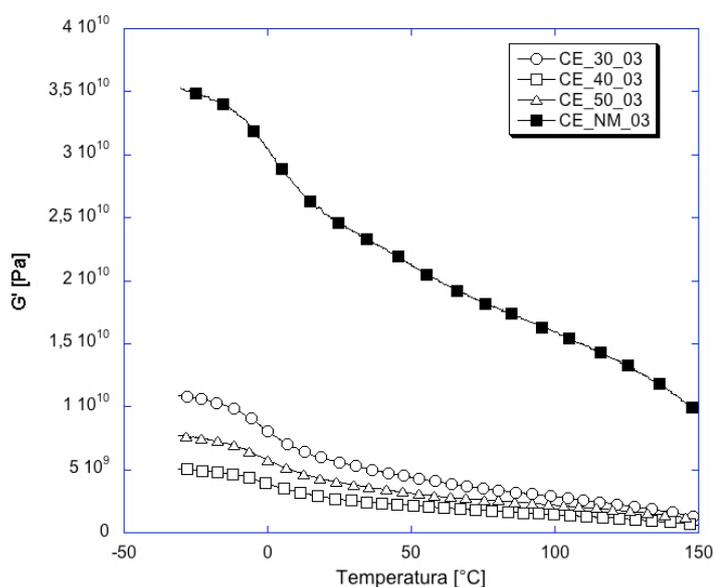


Figura 7.37 Confronto modulo elastico compositi PP-micro e PP-nano/micro

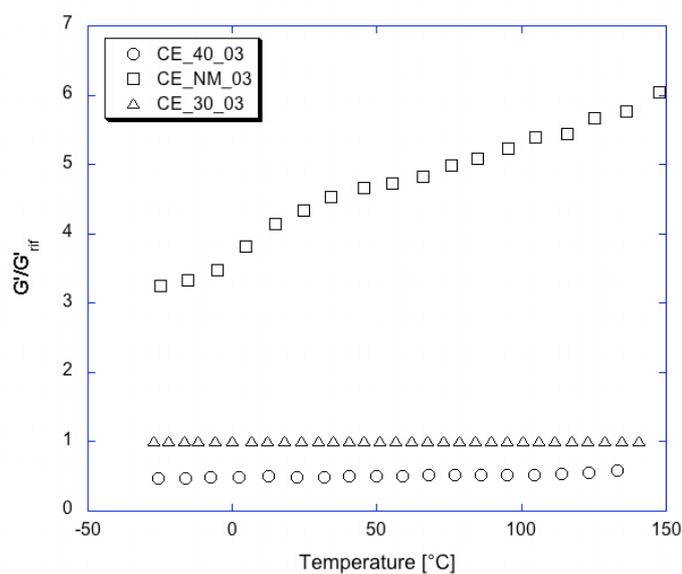


Figura 7.38 Normalizzazione di G' rispetto al riferimento CE_30_03

Comportamento analogo a quanto riportato per i compositi con differente tenore di filler, è stato riscontrato in quelli realizzati con la stessa matrice, ma con differente spessore iniziale dello strato di matrice (figura 7.39).

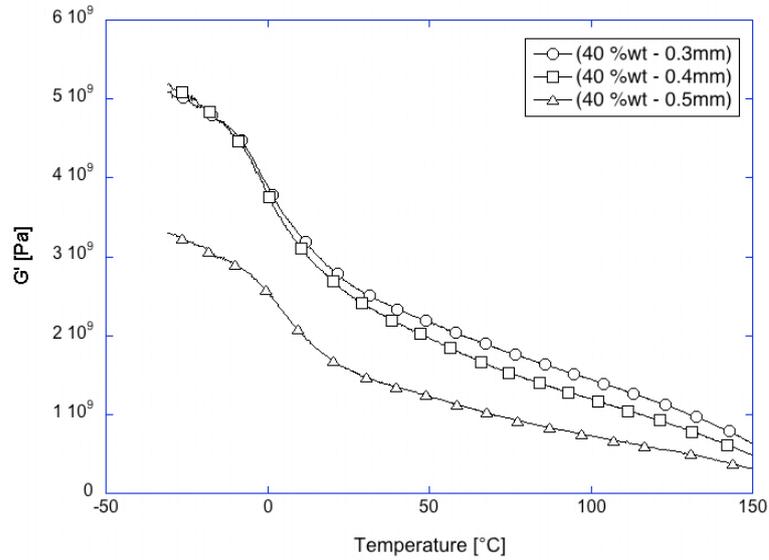


Figura 7.39 Modulo conservativo compositi con differente spessore iniziale strato matrice

Quanto detto finora viene infine confermato dall'analisi della tangente di δ , espressione della capacità di un materiale di smorzare le vibrazioni, riportata in figura 7.40.

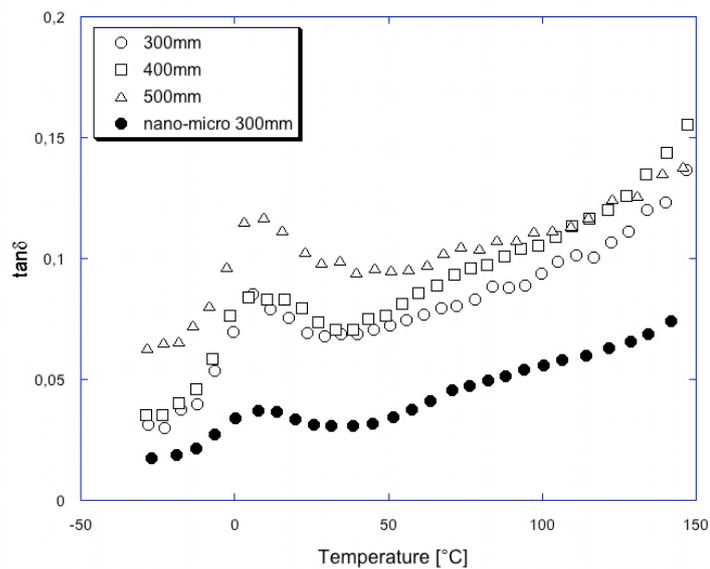


Figura 7.40 Andamento $\tan \delta$ dei compositi con matrice micro- e nano/micro-composita

In conclusione quindi è possibile progettare le proprietà di damping di questi compositi semplicemente modificando opportunamente la composizione delle matrici e lo spessore degli interlayer e quindi del composito finale.

7.4.1.2 Caratterizzazione meccanica a flessione

Le prove meccaniche a flessione sono state eseguite secondo la norma ASTM D790 come indicato nel capitolo precedente.

Nella flessione di un composito si verifica una complessa combinazione di fenomeni quali sforzi a trazione sulle fibre nella parte esterna, stress a compressione sulle fibre nella parte interna e sforzi di taglio sugli strati intermedi.

In figura 7.41 è riportato l'andamento del modulo a flessione il cui valore cresce all'aumentare del contenuto di filler nella matrice, fino a raggiungere il valore di 4,5 GPa per il composito con la matrice nano/micro-caricata.

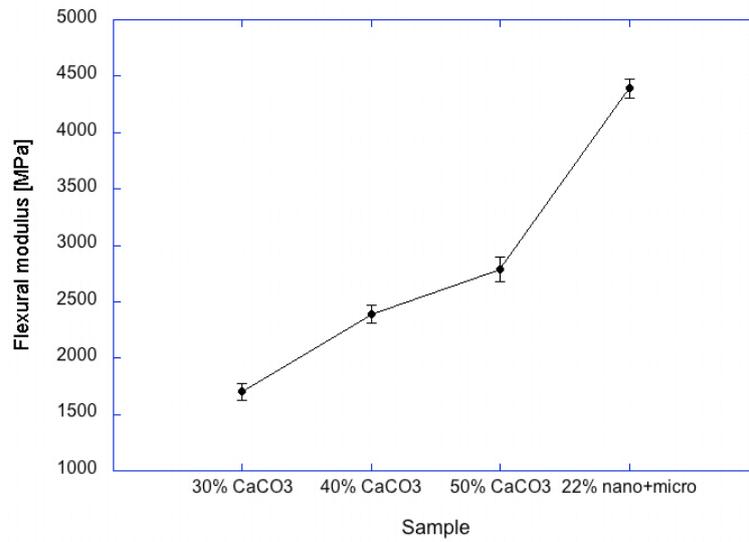


Figura 7.41 Andamento modulo a flessione

Analogo comportamento viene riscontrato nell'analisi della resistenza a flessione, sebbene in questo caso l'incremento sia praticamente nullo nel passare dal composto con matrice al 30 wt% di carbonato a quello con il 50 wt%.

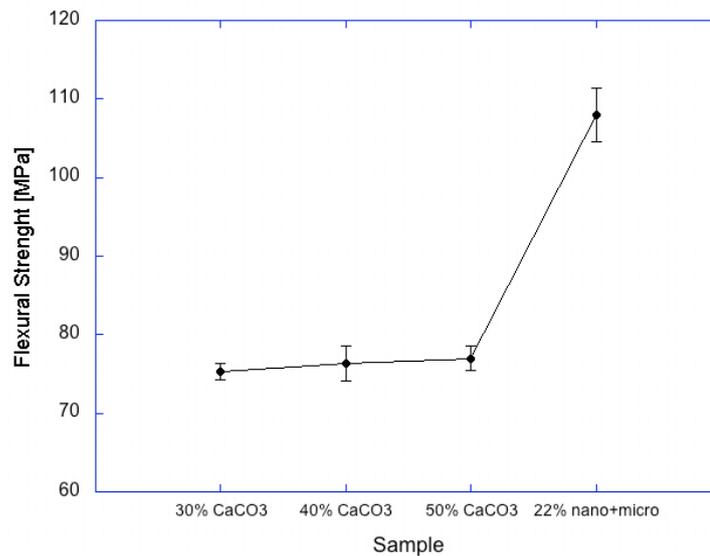


Figura 7.42 Andamento della flexural strength

7.4.2 Compositi a matrice PC/ABS

Come detto alla fine del paragrafo 7.4 con le matrici commerciali di policarbonato/ABS, sono stati preparati compositi con percentuale di fibra compresa tra il 28 e 33% in volume. Lo spessore dei film di matrice prima del processo di film stacking era per tutti compreso tra $130\pm 20\mu\text{m}$.

Le proprietà analizzate sono state confrontate anche con quelle di un composito equivalente (in termini di percentuale volumetrica di rinforzo fibroso) preparato con la matrice nano/micro di polipropilene.

Con il Cycloy C3100 è stato preparato anche un composito con fibra di carbonio unidirezionale con la seguente sequenza di laminazione [0-90-0-90-0-90]_s.

7.4.2.1 Analisi dinamico meccanica

I campioni preparati secondo la norma ASTM D4065 sono stati analizzati utilizzando la geometria *3 point bending* con una rampa di temperatura a $4^\circ\text{C}/\text{min}$, spazzando l'intervallo di temperature compreso tra 25 e 180°C .

Contrariamente a quanto osservato nell'analisi dinamico meccanica effettuata sulle matrici PC/ABS (paragrafo 7.3.4), il composito che esibisce un modulo G' maggiore è quello preparato con il Cycloy C3100. Le buone proprietà meccaniche (in termini di modulo G') esibite dalla matrice XCM850, imputate principalmente alla presenza di nano cariche, non si riflettono sul composito in fibra di vetro (figura 7.43). Evidentemente la sua maggiore viscosità e/o la presenza di nano cariche influenza il processo di impregnazione delle fibre e la qualità stessa dell'adesione fibra/matrice. Il composito con matrice a base di PP mostra un modulo G' molto più basso degli altri due campioni.

Per il composito con matrice C3100 è maggiormente visibile la caduta del valore del modulo in corrispondenza della prima temperatura di transizione vetrosa (caratteristica del PC), che invece è del tutto impercettibile in figura 7.44 nella quale è riportato l'andamento della $\tan\delta$. In questa figura è interessante notare come per valori di temperatura inferiori a 120°C, la $\tan\delta$ del composito a matrice polipropilenica si mantenga di poco superiore rispetto ai compositi a base di PC/ABS. Il picco corrispondente alla T_g dell'ABS per il composito XCM850 resta shiftato verso l'alto di qualche grado evidenza della migliore stabilità termica conferita dalle nano cariche.

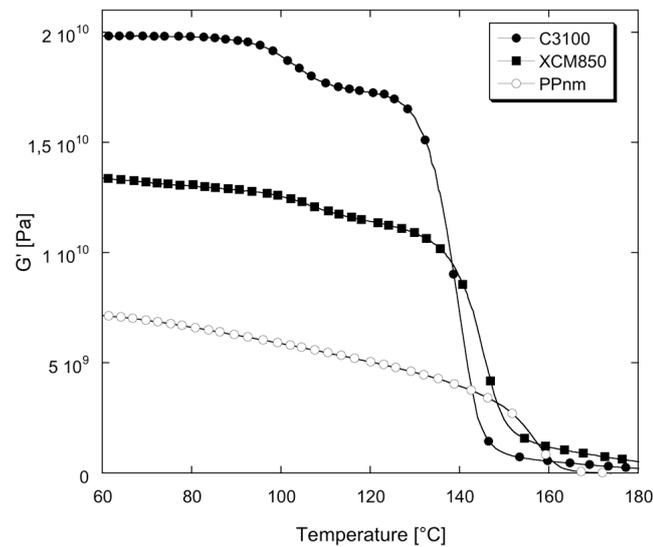


Figura 7.43 Andamento modulo G' compositi a matrice PC/ABS

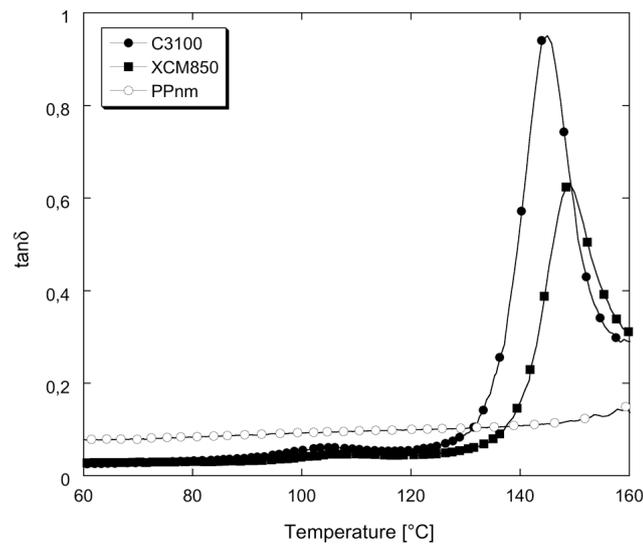


Figura 7.44 Andamento di $\tan\delta$ compositi a matrice PC/ABS

Il confronto con il composito rinforzato con fibre di carbonio evidenzia una rigidezza molto maggiore di quest'ultimo rispetto a quello con fibre di vetro. L'aumento di rigidezza è presente in tutto la zona del *rubbery plateau* (figura 7.45), sebbene il decadimento delle proprietà meccaniche si verifichi a circa 100°C rispetto ai quasi 140°C del composito con fibra di vetro.

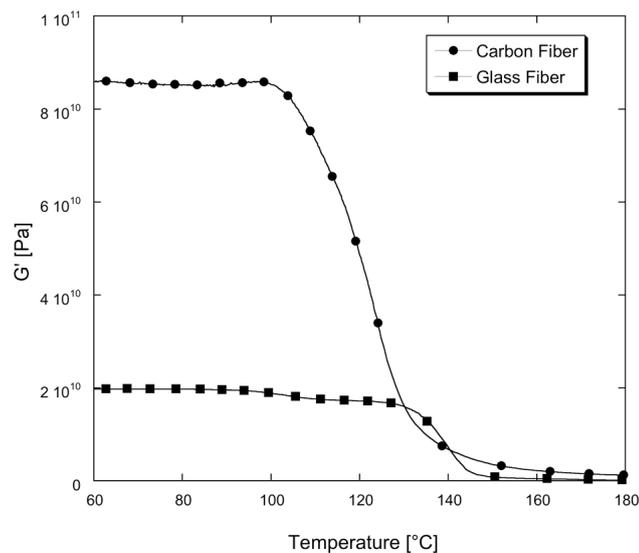


Figura 7.45 Confronto modulo G' compositi glass fiber e carbon fiber

Questo effetto è evidente anche in figura 7.46 dove è riportato l'andamento della $\tan\delta$. La temperatura di transizione vetrosa del composito con fibre di carbonio risultato shiftato verso il basso di circa 30°C .

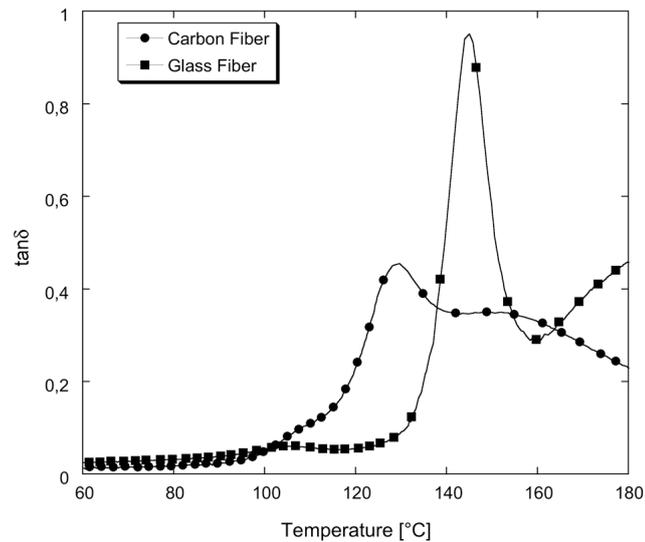


Figura 7.46 Andamento $\tan\delta$ compositi glass fiber e carbon fiber

7.4.2.2 Analisi SBS (short beam shear)

Il test SBS consiste in un metodo semplice e facilmente ripetibile per valutare gli sforzi interlaminari di shear nei materiali compositi. Da questa prova si estrapolano i valori di massimo carico e di *short beam strength*.

I test effettuati sui compositi con matrice PC/ABS e PP nano/micro confermano in qualche modo quanto osservato con le prove dinamico meccaniche (figura 7.47). Il composito preparato con il C3100 presenta un valore di carico massimo superiore di circa 200N rispetto al composito con XCM850. Il valore della *strength* risulta invece quasi invariato, dato che la differenza è inferiore ad 1MPa.

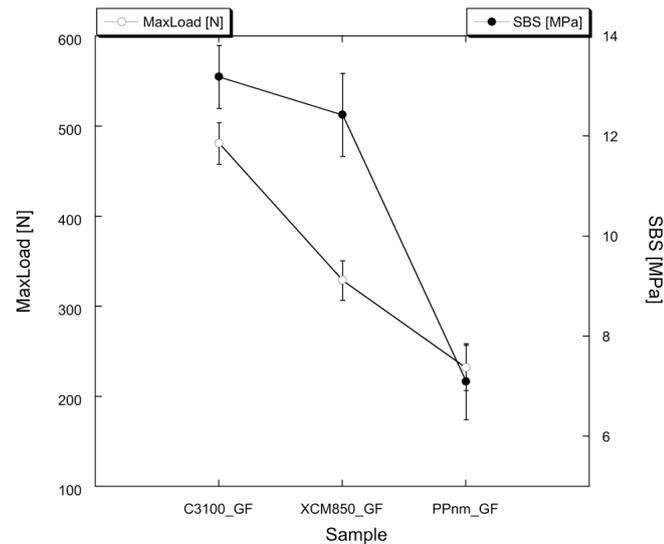


Figura 7.47 Massimo carico e SBS compositi con fibra di vetro

Il confronto delle proprietà del composito con fibra di vetro con quelle del composito in fibra di carbonio, evidenzia un comportamento misto. Il composito *carbon fiber* presenta un valore di carico massimo maggiore rispetto al composito *glass fiber*, come si poteva presupporre dall'analisi dinamico meccanica, mentre il valore dello sforzo SBS risulta peggiore, probabilmente a causa di una peggiore adesione e/o compatibilità fibra/matrice.

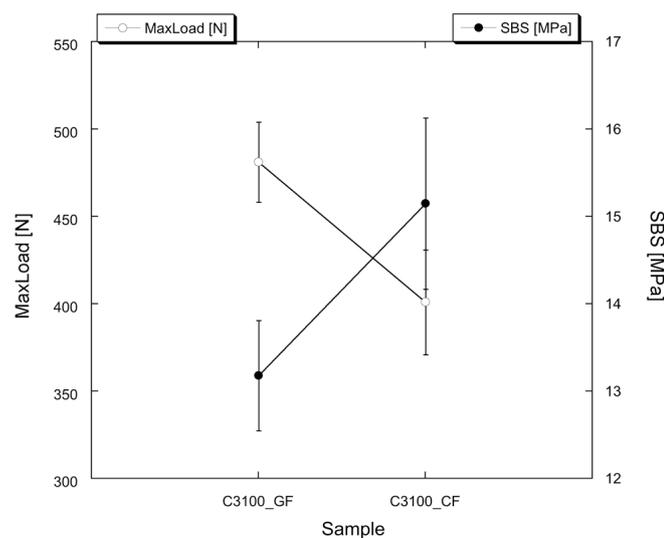


Figura 7.48 Confronto Max Load e SBS compositi glass fiber e carbon fiber

In linea generale si può concludere che il composito in fibra di carbonio presenta proprietà meccaniche, in termini di rigidità flessionale, maggiori rispetto al composito in fibra di vetro; tuttavia le capacità di smorzamento ($\tan\delta$) legati anche ai fenomeni di shear interlaminari (SBS) risultano peggiori, molto probabilmente a causa di una peggiore adesione e/o compatibilità fibra/matrice.

7.5 Modifica Montmorillonite Na^+ (MMT)

La verifica del processo di modifica organica della montmorillonite naturale descritto nel paragrafo 6.2.3 è stata effettuata mediante analisi al diffrattometro ai raggi X e tramite FTIR.

In figura 7.49 sono riportati i diffrattogrammi della montmorillonite sodica (MMT) e di quella modificata organicamente (OMT). La spaziatura tra gli strati della MMT è aumentata da 12,6 a 19,6 Å. Durante il processo di modificazione con $16\text{Me}^+\text{Br}^-$, le gallerie di MMT vengono intercalate ed espanse dalla catena molecolare del $16\text{Me}^+\text{Br}^-$.

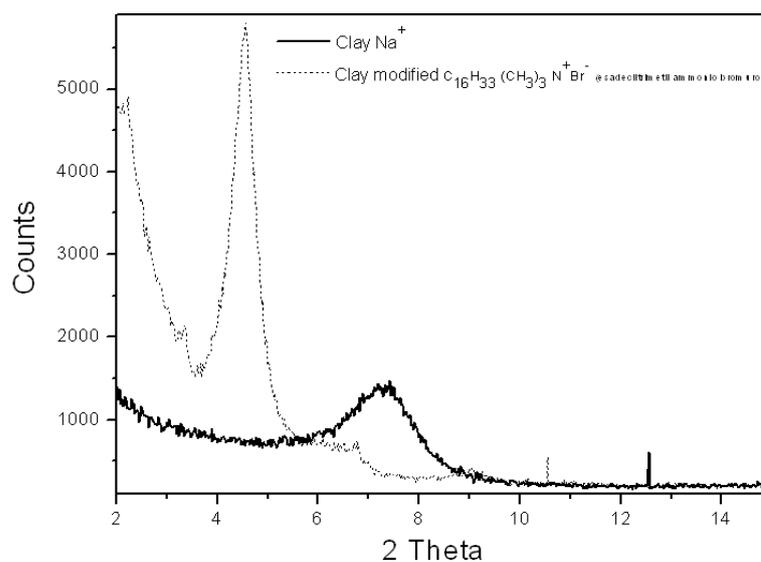


Figura 7.49 Diffrattogramma di montmorillonite sodica (MMT) montmorillonite organofilica (OMT)

In figura 7.50 illustra gli FTIR eseguiti sulla MMT e su OMT. È possibile notare una sostanziale differenza tra i due spettri che consiste nella comparsa dei picchi relativi alla vibrazione del legame C-H (wave number= 2629, 2853 cm^{-1}). Questo conferma l'avvenuta modifica della montmorillonite.

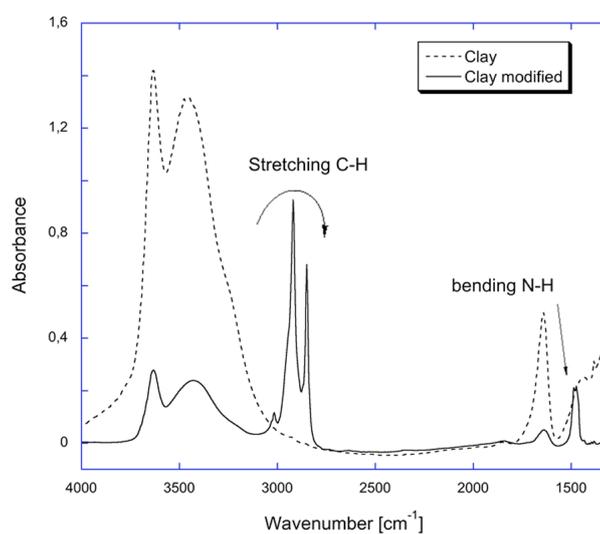


Figura 7.50 Spettri FTIR di montmorillonite sodica (MMT) e montmorillonite organofilica (OMT)

Conclusioni

Il lavoro di ricerca del quale mi sono occupato nel corso del Dottorato di Ricerca ha riguardato la realizzazione di materiali compositi a matrice termoplastica per applicazioni nel settore dei trasporti e in particolare nel campo della carrozzeria automobilistica. Obiettivo generale del programma di ricerca è stato lo sviluppo di compositi strutturali a matrice termoplastica e le relative tecnologie di produzione per la realizzazione di parti mobili per veicoli. Ciò vuol dire lo sviluppo e la realizzazione di compositi adatti sia per applicazioni strutturali non critiche, sia per applicazioni strutturali localizzate in zone, generalmente esterne, potenzialmente soggette ad impatti e/o condizioni di carico critiche, la caratterizzazione completa dei materiali identificati, l'ottimizzazione dei parametri di processo.

È stato realizzato un nano/micro-composito a base di polipropilene caricato con carbonato di calcio e montmorillonite mediante melt mixing. Sono state analizzate la struttura e le proprietà di tali compositi mediante caratterizzazione al diffrattometro ai raggi X a basso angolo, analisi termiche e misure reologiche. È stato riscontrato che il grado di intercalazione dipende dalla percentuale di compatibilizzante (PPgMA) e dalle temperature di processo. La presenza di organoclay incrementa leggermente la temperatura di cristallizzazione del polipropilene, fungendo da agente nucleante, e aumentando il grado di cristallinità.

I test reologici mostrano un incremento della viscosità complessa per i nano compositi rispetto ai micro compositi a parità di carica totale ed esibiscono un comportamento di tipo *shear thinning* molto marcato a basse frequenze di sollecitazione. Per fittare i dati reologici sperimentali è stato utilizzato un modello di Carreau-Yasuda a 4 parametri, con una sovrapposizione eccellente.

I nano/micro-compositi presentano un notevole incremento (circa il 50%) del modulo elastico se confrontati con i corrispondenti micro-compositi, a causa dell'intercalazione e/o esfoliazione del clay e del più alto grado di cristallinità. Inoltre alcune formulazioni mostrano un incremento dell'elongazione a rottura e dello sforzo ultimo.

I nano/micro-compositi studiati nella prima fase sono stati poi impiegati come matrice per compositi rinforzati con fibra di vetro, realizzati con la tecnologia del film stacking. Sono state utilizzate diverse composizioni della matrice così da studiare il processo di impregnazione e il grado di adesione fibra/matrice. Il composito è stato preparato alternando strati di matrice micro e/o nano/micro-caricata e tessuti di fibre di vetro.

E' stato studiato l'effetto della composizione della matrice e dello spessore dell'interstrato di matrice e dei parametri di processo sulle proprietà meccaniche e viscoelastiche del composito multistrato finale.

Sono state effettuate prove a flessione secondo la norma ASTM D790 che hanno mostrato un incremento del modulo e dello sforzo a rottura con l'aumento della percentuale di filler contenuta nella matrice. La migliore prestazione meccanica è stata ottenuta con la combinazione di nano e micro carica.

Le prove dinamico meccaniche ha evidenziato un comportamento fortemente dipendente dallo spessore degli interlayer. Il valore di G' per il composito realizzato con matrice nano/micro-caricata presenta un

valore fino a 6 volte maggiore rispetto a quello con matrice caricata al 30 wt% di carbonato di calcio, mentre le proprietà di damping risultano migliori per i compositi con matrice micro, data la più alta viscosità e il maggiore spessore degli interstrati. In conclusione quindi è possibile progettare le proprietà di damping di questi compositi semplicemente modificando opportunamente la composizione delle matrici e lo spessore degli interlayer e quindi del composito finale

Infine è stata effettuata la modifica chimica di una montmorillonite sodica commerciale, in modo da renderla compatibile con la lega policarbonato/ABS. La completa modifica è stata verificata mediante analisi ai raggi X e al FTIR.

Come sviluppo futuro si prevede di implementare il know-how acquisito in questo lavoro, su tecnopolimeri ad alte prestazioni che possano essere impiegati come matrici per compositi termoplastici da utilizzare nel settore dei trasporti, in particolare automotive.

Bibliografia

- [1] P.E.Bourban, Engineering Plastics Vol 2: *Engineered Materials Handbook*, Cyril Dostal (Editor), ASM International (1988)
- [2] A.M. Zihlif, G. Ragosta, *Mechanical properties of talc-polypropylene composites*, Materials Letters, Vol. 11, No. 10, 11,12, August 1991
- [3] S. M. Dwyer, O. M. Boutni, C. Shu, *Compounded Polypropylene Products* In: Moore E. P. Jr. Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, 1996
- [4] Fornes TD; Yoon PJ; Hunter DL; Keskkula H; Paul DR, Polymer 2002, 43, 5915
- [5] W. Lertwimolnun; B. Vergnes, Polymer 2005, 46, 3462
- [6] W. Lertwimolnun; B. Vergnes, Polym Eng Sci 2006, 46, 314
- [7] Y. Wang; F.B. Chen; K.C. Wu, J Appl Polym Sci 2005, 97, 1667
- [8] Y. Hu, L. Song, J. Xu, L. Yang, Z. Chen, W. Fan, Colloid Polym Sci, 2001, 279, 819
- [9] P.J. Carreau, Ph.D.Thesis, University of Wisconsin (1969)
- [10] D.Garcia, Loopez et al. European Polymer Journal 39 (2003) 945-950
- [11] M. Alexandre, P. Dubois: *Material science and engineering*, 2000, 28, 1-63.
- [12] T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (editors): *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, 2001, N.Y., John Wiley & Sons Ltd

- [13] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskula, D. R. Paul, *Polymer*, 2001, 42, 9929.
- [14] H.R. Tennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer*, 2001, 42, 9513.
- [15] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D.L. Hunter , H. Keskula, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, 43, 5915.
- [16] 12. Ozawa, T *Polymer* 1971, 12, 150
- [17] 13. D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*; Elsevier: Amsterdam, 1990
- [18] F. Bellucci; G. Camino; A. Frache; V. Ristori; L. Sorrentino; S. Iannace; X. Bian; M. Guardatole; S. Vaccaio, *e-Polymers* 2006, 014
- [19] M. Zanetti; G. Camino; P. Reichert; R. Mulhaupt, *Macromol Rapid Commun* 2001, 22, 176
- [20] M. Modesti; A. Lorenzetti; D. Bon; S. Besco, *Polymer Degrad Stabil* 2006, 91, 672
- [21] J.W. Lee; M. H. Kim; W. M. Choi; O O. Park, *J Appl Polym Sci* 2006, 99, 1752
- [22] F. Berzin; B. Vergnes; L. Delamare, *J Appl Polym Sci* 2001, 80, 8, 1243
- [23] R. Krishnamoorti; K. Yurekli, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2001, 6, 464
- [24] MJ Solomon, *Macromolecules* 2001, 34, 1864
- [25] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M, Usuki A., Okada A. *J Appl Polym Sci* 1998;67:87-92.
- [26] Manias E., Chen H., Krishnamoorti R., Genzer J., Kramer EJ, Giannelis EP. *Macromolecules* 2000;33:7955-66.

- [27] Kanapitsas A., Pissis P., Kotsikova R. *J Non-Cryst Solid* 2002;305 (1-3):204-11.
- [28] Vlasveld DPN, Parlevliet PP, Beseë HEN, Picken SJ, *Composite, Part A Appl Sci Manuf* 2005, 36(1), 1